

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

par

Jean-Pierre MACHON

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE ET THERMO-OXYDANTE DES THIOETHERS ET POLYTHIOETHERS

Soutenue le **4 Décembre 1970** devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER Président

G. GUIOCHON Examineur

P. SIGWALT

»

N° d'ordre :

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

par

Jean-Pierre MACHON

RÉACTIONS DE DÉCOMPOSITION THERMIQUE ET THERMO-OXYDANTE DES THIOETHERS ET POLYTHIOETHERS

Soutenue le **4 Décembre 1970** devant la Commission d'Examen

MM. G. CHAMPETIER Président

G. GUIOCHON Examineur

P. SIGWALT »

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE LA UNIVERSITÉ DE PARIS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

par

Jean-Pierre LAFITTE



Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur
P. SIGWALT qui a inspiré et guidé ce travail.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires du Centre de Recherches ETHYLENE-PLASTIQUE à Mazingarbe et je remercie Monsieur LOISON, Président Directeur Général de la Société, Monsieur PELTZER, Directeur Général, qui ont bien voulu m'autoriser à effectuer ces recherches.

Je tiens à manifester toute ma reconnaissance à Monsieur KEPES, Directeur des Recherches, qui m'a encouragé à poursuivre cette étude.

Je me sens très honoré que Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, ait bien voulu présider ce Jury.

Je remercie Monsieur COQUELIN, Directeur du Centre de Recherches, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur NICCO, Directeur du Laboratoire de Recherches qui a suivi cette étude avec intérêt, pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur G. GUIOCHON d'avoir bien voulu examiner cette thèse.

Je remercie tout particulièrement Monsieur A. MARIAGE, Madame T. PHILIPPE et Monsieur B. LECOEUCE qui ont apporté leur collaboration à la réalisation de ce travail.

Ma gratitude va également à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique grâce à laquelle cette étude, qui s'insère dans l'action concertée Chimie Macromoléculaire (Méthodes de Polymérisation), a pu être effectuée.

S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
- INTRODUCTION	1
- RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	
A. Réactions thermiques des thioéthers	2
B. Réactions oxydantes des thioéthers	4
C. Réactions thermiques des composés oxydés des thioéthers	5
<u>PREMIERE PARTIE - PREPARATION DES COMPOSES MODELES</u>	
I - <u>Oligomères modèles</u>	12
A. Thioéthers	14
B. Sulfinones et Sulfones	20
C. Thiocétone	25
D. Toxicologie	27
II - <u>Polymères modèles</u>	
A. Homopolymères du Thiétanne	28
B. Homopolymères du Thiirane	39
C. Annexe	41
<u>DEUXIEME PARTIE - REACTIONS DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES THIOETHERS</u>	
I - <u>Décomposition thermique des thiaoligomères du Polythioéthène et Polythiotriméthylène</u>	43
A. Réactions de décomposition en phase vapeur	44
B. Réactions de décomposition en phase liquide concentrée	53
C. Réactions inverses en phase liquide	54
D. Interprétation et Discussion	57
E. Conclusion	62



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551515_0042

<u>II - Décomposition thermique des polymères d'épisulfures</u>	
A. Volatilisation	64
B. Variations de la masse moléculaire	69
C. Nature et distribution des produits volatils	75
D. Interprétation et Discussion	75
 <u>III - Annexes</u>	
Annexe I - Technique de pyrolyse	85
Annexe II - Analyse des produits de dégradation par chromatographie gazeuse	92
 <u>TROISIEME PARTIE - REACTIONS THERMO-OXYDANTES DES THIOETHERS</u> =====	
 <u>I - Stabilité thermique des fonctions thioéthers oxydées</u>	
A. Polymères d'épisulfures oxydés	103
1. Volatilisation sous pression réduite	103
2. Volatilisation en atmosphère oxydante	106
B. Composés modèles à fonction Sulfinone ou Sulfone	106
 <u>II - Autoxydation des thioéthers et polythioéthers</u>	
A. Caractéristiques de la réaction d'autoxydation thermique des thiaoligomères	110
B. Autoxydation des thiaoligomères initiée radicalairement	115
C. Autoxydation thermique des polymères d'épisulfures	119
 <u>III - Interprétation et Discussion</u>	
 <u>IV - Annexes</u>	
Annexe I - Mesure de l'absorption d'oxygène	134
Annexe II - Mesures de volatilisation	139
Annexe III - Dosage des hydroperoxydes et des fonctions Sulfinones	140
IV - Analyse par chromatographie gazeuse	142
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 143
 <u>CONCLUSIONS</u>	 147

I N T R O D U C T I O N

L'étude de la décomposition thermique des polymères d'épisulfures a été effectuée dans le but de connaître les possibilités de stabilisation du polythioéthène (Polythiiranne) ; l'un des obstacles à surmonter pour son développement industriel étant l'instabilité thermique de ce polymère dans la zone de température de moulage, cette étude a permis notamment de connaître certains des mécanismes des réactions thermiques mises en jeu. Cette étude devait permettre aussi de savoir si on pouvait espérer améliorer notablement la stabilité thermique du polythioéthène en recherchant de nouveaux procédés de polymérisation de l'épisulfure qui ne créeraient pas des zones de fragilité supplémentaire.

En effet, le polythioéthène pourrait présenter un intérêt industriel si sa stabilité thermique à moyennes températures (100-200°C) était améliorée ; ce polymère thermoplastique conserve des propriétés mécaniques intéressantes (supérieures au Nylon notamment) jusqu'à 150°C.

Deux directions de recherche ont été prévues : l'une a été axée sur l'étude de la décomposition thermique des thioéthers oligomères des polymères d'épisulfures, l'autre directement orientée sur l'étude de la dégradation des thioéthers macromoléculaires. La première étude a beaucoup aidé à la compréhension de la deuxième par la connaissance qu'elle nous a donnée des composés soufrés et des réactions qui les produisent. L'ensemble des essais relatifs aux réactions purement thermiques des thioéthers et polythioéthers a fait connaître les principaux mécanismes qui régissent les réactions thermiques des polymères d'épisulfures.

L'étude des réactions thermo-oxydantes des polymères d'épisulfures et de leurs thiaoligomères a été commencée parallèlement et orientée aussi dans deux directions principales. La première a eu pour but de faire connaître la réaction d'autoxydation thermique des polymères d'épisulfures (polythioéthène, polythiétanne) et des thioéthers ; l'autre a été orientée vers la stabilité thermique des fonctions créées au cours de la réaction.

Les résultats expérimentaux obtenus dans la dernière partie de l'étude n'ont, cependant, pas permis de proposer un mécanisme réactionnel relatif aux réactions de thermo-oxydation ; certaines réactions ont pu être considérées et cette étude pourrait permettre d'envisager l'utilisation de stabilisants susceptibles de réduire la dégradation oxydante des thioéthers.

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

A. Réactions thermiques et radicalaires des thioéthers et des thiols.

Les réactions radicalaires décrites ici et qui mettent en jeu des radicaux alcoylthiyles sont celles dont l'existence est la plus probable thermochimiquement.

Réactions d'amorçage

La cassure thermique des molécules à fonction thiol peut provoquer la formation d'un radical hydrosulfure :



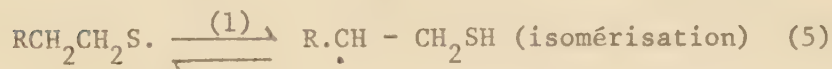
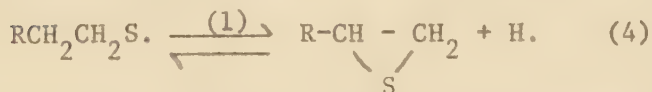
par contre, la formation d'un radical alcoylthiyle est beaucoup plus difficile,



car l'énergie de dissociation ($D [\text{RS-H}]$) de la liaison soufre-hydrogène est supérieure d'environ $10 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ à celle de la liaison carbone-soufre ($D (\text{R-SH})$). (réf.1).

Les thioéthers produisent, bien sûr, des radicaux soufrés alcoylés. Signalons un certain nombre de réactions entre radicaux libres.

Réactions de propagation



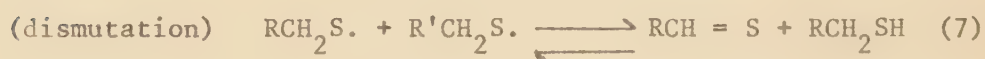
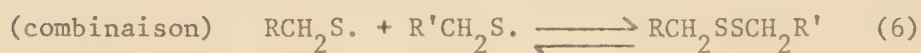
.../...

La réaction (3) est endothermique dans le sens (1) : son endothermicité est plus faible ($H \neq -20 \text{ Kcal.mole}^{-1}$) que celle de la réaction correspondante pour le radical oxygéné (réf.2).

La réaction de cyclisation (4) devrait, par contre, avoir une endothermicité du même ordre de grandeur pour le radical alcoxy (réf.3).

Enfin, la réaction d'isomérisation (5) peut être une étape intermédiaire dans la réaction (3).

Réaction de destruction des radicaux alcoylthiyles



Dans le cas des radicaux alcoylthiyles, la réaction de combinaison (6) est, en général, plus favorisée que la réaction de dismutation : on observe le phénomène inverse avec les radicaux oxygénés correspondants (réf.4 et 4bis). La réaction (8) a été signalée pour des radicaux phénylthiyles (réf.5).

Réactions de transfert

Les réactions suivantes sont extrêmement fréquentes et particulièrement connues :



.../...

Remarque

Signalons l'existence possible de biradicaux tels que :



Une des preuves en faveur de cette existence serait la formation de tétrahydrothiophène lors de la photolyse des vapeurs de sulfure d'éthylène.

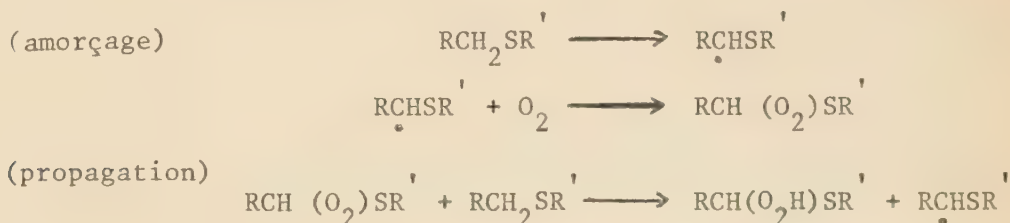
B. Réactions oxydantes des thioéthers

Les thioéthers aliphatiques et aromatiques ne réagissent généralement pas avec l'oxygène aux températures inférieures à 100°C. Par contre, les thioéthers non saturés, plus particulièrement ceux possédant un groupement allylique, sont oxydés à des températures très inférieures à 100°C; la réaction est autocatalytique dans ses premiers instants mais devient très vite auto-inhibée (réf.7).

Le caractère radicalaire de ces réactions d'oxydation des composés soufrés a été mis en évidence plusieurs fois: les produits de la réaction d'oxydation sont constitués de composés à groupement sulfinone ainsi que de composés résultant des cassures des liaisons C-S.

Actuellement le schéma réactionnel couramment invoqué est le suivant (réf.8).

1^{ère} étape : au cours de cette étape un peroxyde est formé en α de l'atome de soufre par voie radicalaire; un hydro-peroxyde est alors produit par capture d'un atome d'hydrogène au thioéther :



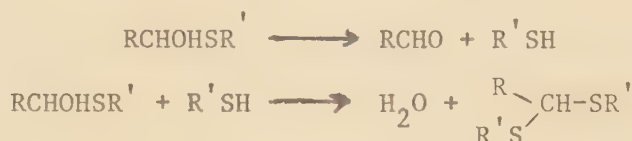
La chaîne radicalaire est donc ainsi assurée par le radical peroxyde (radical porteur de chaîne).

.../...

2^{ème} étape : L'hydroperoxyde formé dans la première étape réagit avec le thioéther de départ : un sulfoxyde est alors produit selon :



3^{ème} étape : Cette étape est constituée par les réactions secondaires de décomposition : parmi les réactions de cassure des produits primaires, on peut citer notamment :



Lorsqu'on étudie la variation de l'absorption d'oxygène pour différents thioéthers, on constate toujours que la vitesse d'absorption se ralentit notablement lorsque 0,1 mole d'oxygène a été absorbé par mole de thioéther. Cette auto-inhibition de la réaction d'oxydation indique la formation d'un inhibiteur dans le milieu.

Des études plus récentes montrent que les véritables inhibiteurs de la réaction sont les sulfoxydes produits au cours de la réaction (réf.9 et 10). Par contre, les dérivés plus oxygénés tels que les sulfones, les thioisulfonates et les disulfones n'auraient pas d'action inhibitrice.

C. Réactions thermiques des composés oxydés des thioéthers.

1 - Stabilité thermique des fonctions sulfinones

Les sulfoxydes sont signalés depuis longtemps comme étant des produits susceptibles de se décomposer facilement par dismutation en thioéther et sulfone.

Si on compare les énergies de dissociation des liaisons carbone-soufre de ces composés à celles correspondantes des thioéthers, on constate, pour de mêmes groupements extrémités, qu'elles sont très inférieures (réf.1).

.../...

Le tableau I rapporte les valeurs des énergies de liaison C-S de quelques sulfoxydes déterminées par M. MACKLE :

TABLEAU I
ENERGIES DE LIAISON (C-S) et (S-O) DE QUELQUES SULFOXYDES

Sulfoxydes	Energie de liaison C-S Kcal/mole	Energie de liaison S-O Kcal/mole
$\text{CH}_3\text{-SOCH}_3$	50,3	86
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_5$	50,2	89
$\text{n.C}_3\text{H}_7\text{SO.n.C}_3\text{H}_7$	50,1	90
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SOt.C}_4\text{H}_9$	40,7	90
$\text{CH}_2 = \text{CH-CH}_2\text{SOEt}$	40,8	89
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO.C}_6\text{H}_5$	56,9	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SOC}_6\text{H}_5$	-	89

Comparativement, les liaisons soufre-oxygène de la fonction sulfinone sont beaucoup plus difficiles à briser; leur stabilité est du même ordre de grandeur que celle des liaisons S-H.

Les réactions thermiques des sulfoxydes ont été peu étudiées jusqu'à maintenant. Leur instabilité thermique plus grande que celle des thioéthers est cependant connue depuis longtemps. Ainsi, lorsque des polysulfones sont préparées à partir des polythioéthers correspondants par oxydation, il est recommandé d'éviter soigneusement que certaines fonctions ne soient que partiellement oxydées. Dans ce cas, les matériaux formés sont très hautement instables thermiquement (réf.11).

Plus récemment, des études plus complètes de la décomposition thermique des sulfoxydes ont été réalisées (réf.12 et 13).

En règle générale, la décomposition conduit à une quantité importante d'oléfine, et d'acide sulfénique à des températures inférieures à 200°C.

2 - Stabilité thermique des fonctions sulfones aliphatiques

L'énergie de dissociation de la liaison carbone-soufre des sulfones est, toutes choses égales par ailleurs, d'environ 6 Kcal/mole plus faible que dans les sulfures et les mercaptans (réf.1).

Le tableau II rassemble les valeurs des énergies de liaisons déterminées pour quelques sulfones (réf.14 et 15).

TABLEAU II
ENERGIES DE LIAISON (C-S) DE QUELQUES SULFONES

Sulfone	Energie de liaison (C-S) Kcal/mole
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	60-61
$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	48
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_3$	51

A la différence des sulfoxydes, les sulfones en général ont été beaucoup étudiées, sans doute parce que leurs polymères peuvent présenter un intérêt industriel.

En règle générale la stabilité thermique des sulfones et des polysulfones paraît liée au nombre d'atomes d'hydrogène placés en position β de la fonction- SO_2 ainsi qu'à la structure de l'hydrocarbure correspondant (réf.16). En effet, la vitesse de décomposition augmente notablement avec le nombre d'hydrogène β et la substitution de ceux-ci par des groupes variés augmente considérablement la stabilité thermique (tableau III).

.../...

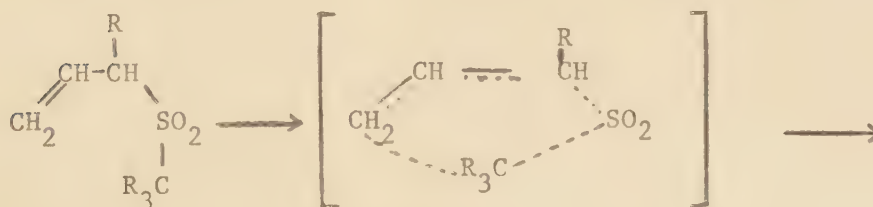
TABLEAU III

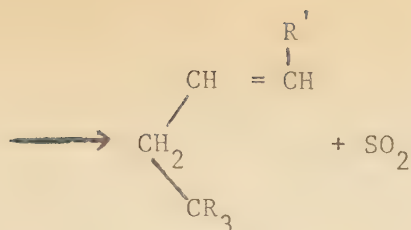
STABILITE THERMIQUE DE QUELQUES SULFONES ALIPHATIQUES

Sulfone	Hydrogène	Taux de * décomposition
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	0	0,03
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{SO}_2 \end{array}$	1	1,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	2	3,1
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$	4	0,7
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHSO}_2 \end{array} \emptyset$	6	2,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{CHSO}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$	12	4,5
* essais réalisés à 275°C pendant 1 heure sous pression réduite		

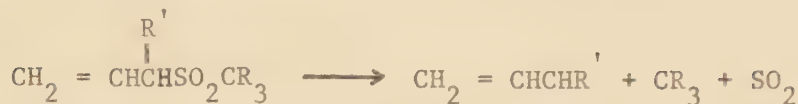
Avec les sulfones allyliques deux processus différents de décomposition semblent prédominer (réf.17) :

- 1 - le premier type de mécanisme fait appel à un intermédiaire cyclique qui se formerait surtout aux faibles températures :





2 - aux plus hautes températures :



Les sulfones vinyliques semblent pourvues d'une bonne stabilité thermique car elles sont préparées vers 350°C.

Les polymères à fonctions sulfones ont été particulièrement étudiés du point de vue de leur stabilité thermique.

Ainsi, le polypropylène sulfone (réf.18) est signalé comme se décomposant vers 250°C avec libération d'anhydride sulfureux. DAINTON et IVIN (réf.19) ont étudié les réactions de dépolymérisation et de décomposition thermique des polysulfones. La décomposition du polybutène-1 sulfone en produits gazeux ne s'effectue jamais en dessous de 130°C et les gaz dégagés à cette température contiennent environ 50 % d'anhydride SO₂. Enfin, des quantités appréciables de composés organiques sulfurés de faible masse moléculaire sont également formés au-dessus de 130°C; ces composés semblent être des acides sulfiniques.

Des études ont été également réalisées sur des copolymères de SO₂ avec 1'éthylène, le propylène, le butène-2, 1'isobutène et le butadiène (réf.20). Dans ce cas, les cinétiques de réaction sont toujours du premier ordre; sauf pour le polymère butadiène/SO₂. De plus, les vitesses de réaction varient de façon parallèle au nombre total d'atomes d'hydrogène situés en β par rapport à la fonction sulfone: ceci semble être une preuve en faveur d'un mécanisme d'élimination en β (tableau IV).

.../...

TABLEAU IV

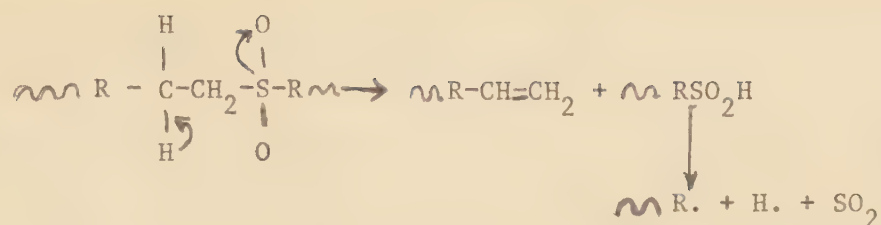
VITESSE DE DECOMPOSITION DE QUELQUES POLYSULFONES
PREPAREES PAR COPOLYMERISATION

Structure	Hydrogène β	Constante * de vitesse (k) mn^{-1}
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-$	4	$2,7 \cdot 10^{-4}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{CH}_2\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CHSO}_2- \end{array}$	6	$3,0 \cdot 10^{-3}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{CH}-\text{CHSO}_2-\text{CH}-\text{CHSO}_2- \end{array}$	8	$2,6 \cdot 10^{-2}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{SO}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	8	$1,8 \cdot 10^{-2}$
* constante de vitesse k mesurée à 229°C		

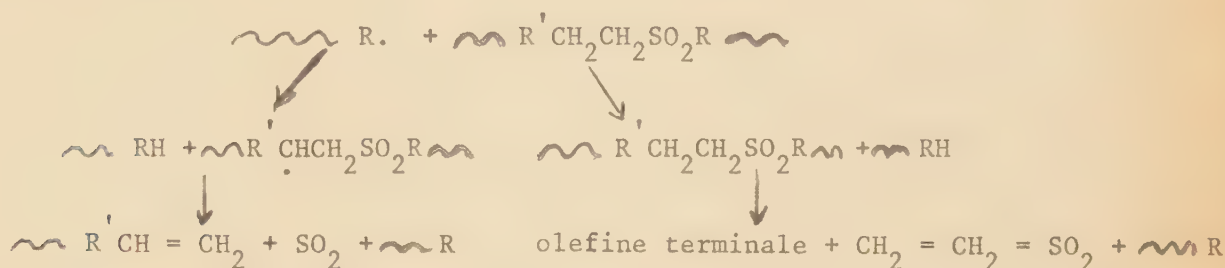
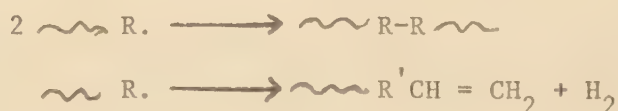
Plus récemment encore, la décomposition thermique des polyméthylènes sulfones en C_4 , C_6 et C_8 a été étudiée sous pression réduite dans la zone de température 250°C-300°C (réf.21). Parallèlement à l'étude menée sur les polymères, des essais ont été effectués sur des molécules modèles. A partir des résultats expérimentaux qu'ils ont recueillis, les auteurs ne pensent pas que la réaction de scission de la liaison carbone-soufre soit l'étape déterminante de la réaction de décomposition: en effet, l'énergie de liaison (C-S) de 60 Kcal-mole⁻¹ fournirait une constante de vitesse du premier ordre trop faible pour expliquer les vitesses de décomposition observées.

Le mécanisme proposé est :

.../...

. initiation :

L'acide sulfinique formé au cours de cette étape se décompose rapidement en anhydride sulfureux et un radical hydrocarboné.

. propagation :. terminaison :

Tous ces travaux donnent donc des informations assez limitées sur la stabilité thermique et thermo-oxydante des polythioéthers; les fonctions thioéthers sont facilement oxydables avec formation de composés sulfinones et sulfones, et, les fonctions sulfinones si elles existent dans une chaîne macromoléculaire doivent présenter des zones de fragilité en ce qui concerne la stabilité thermique du polymère.

La première partie de cet exposé est consacrée à la description des méthodes de synthèse des différentes molécules modèles et polymères d'épisulfures étudiés.

.../...

PREMIERE PARTIE

PREPARATION DES COMPOSES MODELES

I - Composés oligomères modèles

La recherche des mécanismes de dégradation thermique des poly-épisulfures a nécessité la préparation de nombreux dérivés organiques du soufre (thioéthers et produits d'oxydation): des molécules modèles qui ont été étudiées pour leur stabilité et leur réactivité, et d'autres composés destinés à l'identification et au dosage des produits de réaction.

Il est indispensable que ces dérivés soient de très haute pureté; aussi nous avons utilisé des techniques aussi simples que possible permettant des séparations et purifications nettes et aisées (cristallisation fractionnée, distillation moléculaire, rectification sur colonne bande tournante..); leur élaboration a été pratiquement faite à partir d'un seul produit de départ, l'éthanethiol, et en cascades. Si bien que la liaison de l'un à l'autre exigeait que le produit intermédiaire fut également de grande pureté.

Dans la plupart des cas, une pureté égale ou supérieure à 99,5 % a été obtenue et contrôlée par analyses centésimale, chromatographique et spectrale infrarouge.

Le tableau 1 présente la filiation existant entre les composés que nous avons préparés. Nous ne rappelons ici que les modes de préparation peu ou mal décrits dans la littérature scientifique.

.../...

A. Thioéthers1. Trithia 3,6,9 undécane $C_2H_5 \text{ S } CH_2CH_2 \text{ S } CH_2CH_2 \text{ S } C_2H_5$

Cette synthèse a été réalisée par l'intermédiaire des produits suivants :

$C_2H_5 \text{ S } H$ (I) éthylmercaptan

$C_2H_5SCH_2CH_2OH$ (II) thia 3, pentanol-1 ou éthylmercapto 2, éthanol

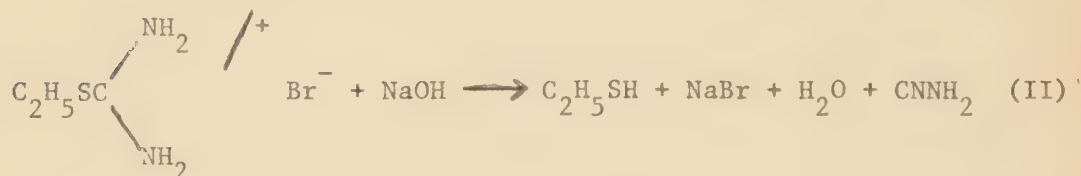
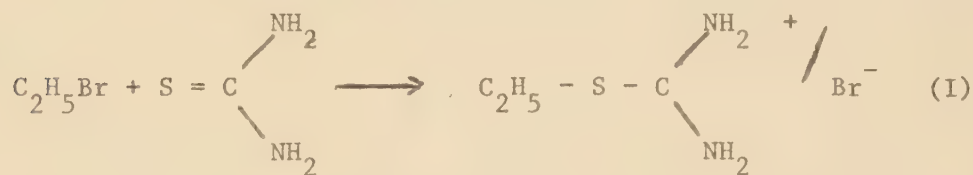
$C_2H_5 \text{ S } CH_2CH_2Cl$ (III) chloro-1-thia-3, pentane ou β chloro
éthyl, éthylsulfure

$C_2H_5 \text{ S } CH_2CH_2SNa$ (IV) thia-3-pentanethiolate-1 de sodium

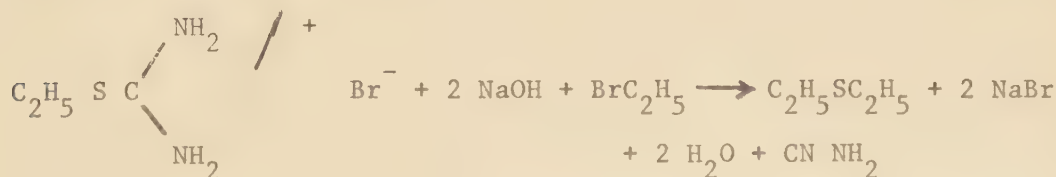
$C_2H_5 \text{ S } CH_2CH_2 \text{ Br}$ (V) bromo-1-thia-3-pentane ou β bromoéthyl
éthylsulfure

$C_2H_5 \text{ S } CH_2CH_2 \text{ S } CH_2CH_2 \text{ S } C_2H_5$ (VI) trithia-3,6,9-undécane

-Ethylmercaptan C_2H_5SH (I) par réaction du bromure d'éthyle avec la thiourée et hydrolyse basique du sel de isothiouronium. Toutefois, pour obtenir l'éthanol avec d'excellents rendements, nous avons dû adapter la méthode décrite dans Practical Organic Chemistry Vol.II p. 497.



En effet, un excès de soude entraîne la formation de sulfure d'éthyle lorsque la réaction I n'est pas complète.



.../...

Il est donc nécessaire que la réaction I soit complète et nous avons utilisé un large excès de thiourée.

L'hydrolyse est réalisée avec la quantité stoechiométrique de soude et l'éthylmercaptan est éliminé par distillation au fur et à mesure de sa formation.

Chauffer à reflux durant 4 h environ, un mélange en agitation de 1 mole de bromure d'éthyle et de 2 moles de thiourée dissoute dans 100 cm³ d'eau distillée.

Une élévation sensible ($\Delta = 20^\circ\text{C}$) de la température à l'intérieur du réacteur et correspondant à l'absence de reflux, marque la réaction. Ajouter progressivement une mole de NaOH (en solution à 10 %) dans le mélange réactionnel porté à 55-60°C. L'éthylmercaptan est distillé in situ sur colonne vigreux équipée d'une tête à reflux, au fur et à mesure de sa formation.

Le distillat brut obtenu avec un rendement de 90 % est ensuite rectifié en colonne à bande tournante.

$$\text{PE} = 35^\circ\text{C} ; n_{\text{D}}^{21} = 1,430.$$

- Thia-3-pentanol-1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (II)

Par réaction de l'éthanethiolate de sodium avec la monochlorhydrine du glycol (ref.45)



A une solution alcoolique d'éthylate de sodium (1 Na pour 400 cm³ d'éthanolanhydre), maintenue à 10°C, ajouter progressivement 1 mole d'éthylmercaptan.

A température ambiante, y additionner goutte à goutte, 1 mole de chlorhydrine (précipitation de NaCl) puis chauffer 2 h à 45-50°C. Revenir à 20°C et séparer la couche organique d'avec le chlorure de sodium - Concentrer.

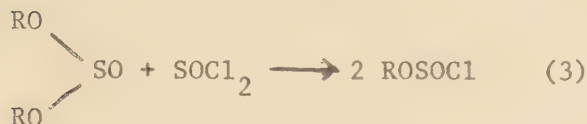
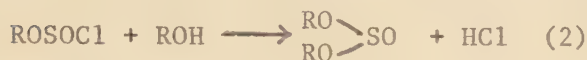
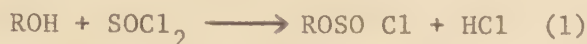
Distiller sous pression réduite et rectifier sur colonne à bande tournante.

.../...

Rendement : 84 % ; PE = 182°C - 79°C/16 mm Hg ; $n_{\frac{20}{D}} = 1,4867$.

- Chloro-1-thia-3-pentane $C_2H_5SCH_2CH_2Cl$ (III)

par chloration du thia-3-pentanol-1 par le chlorure de thionyle (réf.46)



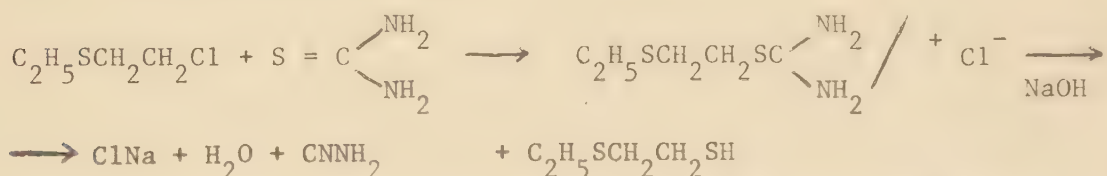
La réaction devant s'effectuer selon (1) et (4), opérer en présence d'excès de $SOCl_2$, en admettant le thia 3 pentanol-1 dans le chlorure de thionyle.

A 1 mole de chlorure de thionyle, ajouter goutte à goutte 1 mole de thia 3 pentanol-1, température du mélange réactionnel maintenue à 35° par la vitesse d'addition. Après introduction de l'alcool, chauffer à 45-50°C et établir dans le réacteur un courant d'azote pour chasser l'anhydride sulfureux et l'acide chlorhydrique formés. Refroidir et distiller le produit laiteux ainsi obtenu, sous pression réduite. Rectifier.

Rendement : 80 % ; PE = 154-157°C - 62°C/21 mmHg; $n_{\frac{20}{D}} = 1,489$.

- Thia-3-pentanethiol-1 $C_2H_5SCH_2CH_2SH$ (IV)

Par réaction du chloro-1-thia-3-pentane avec la thiourée et hydrolyse basique du sel de isothiuronium formé :



A 1,3 mole de thiourée dissoute dans 75 cm³ d'eau distillée vigoureusement agitée, ajouter progressivement 1 mole de chloro-1-thia-3-pentane. Chauffer à 40°C pour faire démarrer la réaction d'où élévation de température de 20°C du milieu réactionnel devenu homogène. Maintenir 4 h à 60°C. Hydrolyser avec 1 mole de soude

.../...

en solution à 10 %. Décanter la couche organique : neutraliser la phase aqueuse par une solution d'acide sulfurique et extraire à l'heptane le mercaptan régénéré. Rassembler les fractions organiques ; éliminer l'heptane par évaporation, distiller le résidu et rectifier.

Rendement : 70 % PE = 188°C - 75°C/15 mmHg ; $n_{\frac{20}{D}} = 1,527$; $d_{\frac{20}{4}} = 1,03$.

- Bromo-1-thia-pentane $C_2H_5SCH_2CH_2Br$ (V)

Par réaction du tribromure de phosphore et du thia-3-pentanol (réf. 47)



A 0,75 mole de tribromure de phosphore en agitation à 0°C, ajouter goutte à goutte 1 mole de thia-3-pentanol. Elévation de température de 10°C. Chauffer ensuite à 100°C durant une 1/2 heure. Revenir à température ambiante et verser le produit de la réaction sur 400 cm³ d'eau distillée réfrigérée à 1°C. Extraire avec 3 fois 200 cm³ d'éther. Laver la solution étherée avec 2 fois 300 cm³ de soude à 10 % pour neutraliser l'acide phosphoreux issu de la réaction et de l'hydrolyse de l'excès de tribromure de phosphore. Sécher la solution étherée par le sulfate de magnésium, concentrer par évaporation, distiller et rectifier sous pression réduite.

PE = 73°C/16 mmHg ; $n_{\frac{20}{D}} = 1,5237$; $d_{\frac{20}{4}} = 1,41$.

- Trithia-3,6,9-undécane (VI)

Par réaction du bromo-1-thia-3-pentane sur le thia-3-pentane-thiolate de sodium :



A une solution alcoolique d'éthylate de sodium (1 Na pour 400 cm³ d'éthanol-anhydre) maintenue en agitation à 10°C, ajouter progressivement 1 mole de thia-3-pentanethiol-1.

A température ambiante, additionner à cette solution de thia-3-pentanethiolate de sodium, le bromo-1-thia-3-pentane. Exothermie et précipitation de BrNa. Prolonger le chauffage à 60°C durant 1 heure. Décanter à température ambiante. Filtrer.

Dissoudre le bromure dans l'eau et extraire à l'heptane. Réunir les phases

organiques et concentrer sous pression réduite. Reprendre le résidu par l'eau. Décanter et solubiliser la fraction organique (inférieure) dans 600 cm³ d'acétone. Cristalliser à -40°C. Réunir les récoltes de cristaux fusibles à température ambiante et rectifier sous pression réduite.

Rendement : 78 % ; PE = 120°C sous 0,8 mmHg - 113-114°C - / 0,5 mmHg ;
PF = 18,5°C ; $n_D^{20} = 1,5464$; $d_{\frac{20}{4}} = 1,057$

2. Tétrathia-3,6,9,12,tétradécane $C_2H_5SC_2H_4SC_2H_4 - SC_2H_5$

Par réaction du thia-3-pentane thiolate de sodium avec le dibromo-1,2 éthane :



A une solution éthanolique de thia-3-pentane thiolate de sodium à température ambiante (2 moles dans 1 000 cm³ éthanol anhydre), ajouter progressivement 1 mole de dibromo 1,2 éthane.

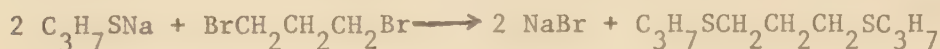
Exothermie ($\Delta^\circ C = 40$) et précipitation du bromure de sodium. Prolonger le chauffage à 60°C durant 1 heure. Revenir à température ambiante et diluer avec 2 000 cm³ d'éther. Décanter - Filtrer. Concentrer la phase organique et précipiter à froid le dérivé tétrathia sous forme de paillettes blanches clivables.

Rendement : 90 % ; PF = 65°C.

Purification par cristallisations successives dans l'acétone pure.

3. Dithia 4,8 undécane $C_3H_7SCH_2CH_2CH_2SC_3H_7$

Par réaction du n-propanethiolate de sodium avec le 1,3 dibromopropane.



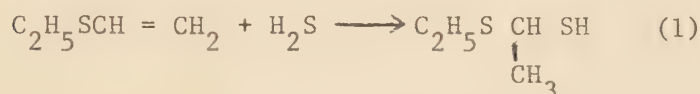
A une solution éthanolique de n-propanethiolate de sodium à température ambiante (2 moles/litre), ajouter progressivement 1 mole de dibromo-1,3 propane. Exothermie ($\Delta^\circ C = 40$) et précipitation de bromure de sodium. Prolonger le chauffage à 60°C durant 2 heures. Revenir à 0°C, filtrer à froid laver par EtOH à 0°C, concentrer par évaporation du filtrat sous pression réduite. Filtrer. Distiller et rectifier sous pression réduite.

.../...

Rendement : 83 % ; PE = 122°C sous 6 mmHg

4. Méthyl-4, dithia 3,5, heptane $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{S} \text{C}_2\text{H}_5$ (XVI)

La réaction d'addition des composés éthyléniques non symétriques avec des mercaptans ou de l'hydrogène sulfuré peut conduire à des produits respectant ou pas la règle de Markownikoff.



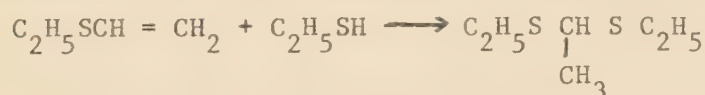
Selon (1), le processus prépondérant est ionique $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HS}^- \text{H}^+$

Selon (2), le processus prépondérant est radicalaire $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{HS} \cdot - \text{H}$

Il est possible d'orienter la réaction dans un sens plutôt que dans un autre en faisant varier les facteurs opératoires.

La présence de générateurs de radicaux libres (U.V. - peroxydes - acide phosphorique) peut considérablement défavoriser l'addition de Markownikoff. Au contraire, lorsque la réaction est conduite en présence d'inhibiteurs de radicaux libres, le mécanisme ionique l'emporte sur le processus radicalaire. Le soufre notamment agit dans ces réactions comme un inhibiteur de radicaux libres.

Le dérivé méthyl-4-dithia-3,5 heptane est préparé par réaction de l'éthylvinylsulfure et de l'éthylmercaptan en présence de soufre.



Bombe en acier inox de 400 cm³ sous azote, chargée à température ambiante de 1 g de soufre pulvérulent, 0,2 mole d'éthylvinylsulfure et 0,2 mole d'éthylmercaptan. Chauffer à 140° durant 4 h. Refroidir à température ambiante et détendre.

Le produit brut obtenu dose 72 % de dérivé méthyl-4-dithia 3,5 heptane.

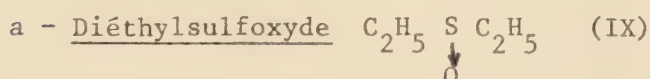
Purifier par distillation sur colonne Vigreux, puis rectifications successives sur colonne à bande tournante.

$$PE = 72-74^{\circ}\text{C sous } 10 \text{ mmHg} ; n_D^{20} = 1,5025 ; d_4^{20} = 0,9705$$

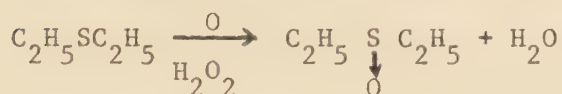
B. Sulfinones et Sulfones

1 - Mono et disulfinones ; Mono et disulfones

Ces composés sont obtenus par oxydation ménagée ou poussée des thioéthers correspondants.



Oxydation du sulfure de diéthyle par l'eau oxygénée.



Faire réagir lentement une demi-mole d'eau oxygénée (109 cm^3 à 110 volumes) sur une mole de sulfure de diéthyle en solution dans l'acide acétique (à égal volume) maintenue en agitation à une température de 5 à 10°C .

Abandonner une semaine à température ambiante, concentrer sous pression réduite et rectifier sur colonne à bande tournante.

Rendement : 70 %

$$PE = 89^{\circ} \text{ sous } 15 \text{ mmHg}$$

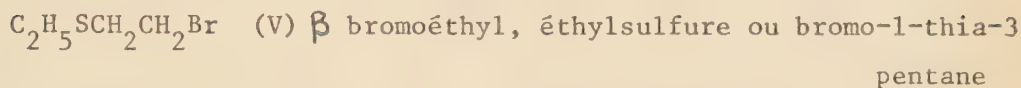
b - De façon analogue (oxydant : eau oxygénée ; solvant : acide acétique ou acétone).

Nous avons préparé les sulfinones et sulfones suivantes :

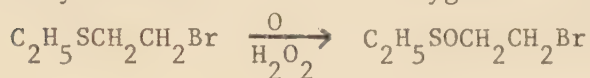
	Milieu	Purification du produit brut issu de la condensation	PF $^{\circ}\text{C}$
Diéthylsulfone $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (X)	Acide Acétique	Par précipitation au pentane de la solution benzénique	71
3,6 disulfinone octane $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{SOC}_2\text{H}_5$ (XII)	Acétone	Cristallisation dans l'acétate d'éthyle	170
3,6 disulfone octane $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (XIII)	Acide Acétique	Cristallisation dans l'alcool éthylique	136 - 137

2 - Polythioéthers à une seule fonction soufre oxydéea - (β éthylmercapto éthyl), éthylsulfinone

Cette synthèse a été réalisée suivant le processus :



- β bromoéthyl, éthylsulfinone (XVII) par oxydation du bromoéthyl-éthylsulfure avec l'eau oxygénée en milieu acétone.



A une solution de 1 mole de sulfure dans 300 cm³ d'acétone, maintenue en agitation à 20-30°C, ajouter goutte à goutte 110 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. Réaction exothermique. Après 24 h de contact à température ambiante, concentrer sous pression réduite. Extraire le sulfoxyde par lavage du résidu sirupeux à l'éther. Cristalliser à -20°C : cristaux blancs.

Reprendre par l'éther anhydre et précipiter au pentane.

PF $\sim$ 35°C. Déliquescent à l'air.

Rendement : 55 %.

-(β éthylmercapto éthyl), éthylsulfinone (XVIII) par réaction en quantités équimoléculaires de l'éthanethiolate de sodium sur la sulfinone.



A la solution éthanolique d'éthanethiolate de sodium, 1 mole/litre ajouter goutte à goutte la sulfinone dissoute dans l'éther anhydre (1 mole/litre), l'éther favorisant la précipitation de NaBr.

Exothermie à 40°C. Revenir à température ambiante et refroidir à

0°C pour précipiter le maximum de bromure. Filtrer et concentrer sous pression réduite. Traiter le résidu à la distillation moléculaire. Rendement : 60 %

PE = 39-40°C sous 0,003 mmHg

$$n \frac{20}{D} = 1,5245.$$

Rectifier sur colonne à bande tournante sous 0,03 mmHg.

- (βéthylmercapto éthyl), éthylsulfinone : autres méthodes de préparation.

Une première tentative de préparation avait été engagée par la voie :

$C_2H_5SOCH_2CH_2OH$ éthylsulfinyléthanol

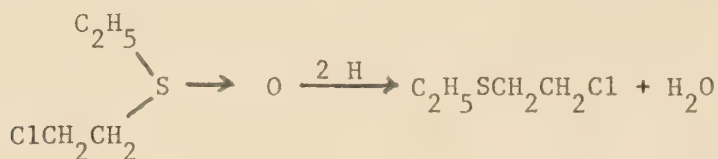
$C_2H_5SOCH_2CH_2Cl$ β chloroéthyl, éthylsulfinone,

mais devait s'arrêter au stage de la sulfinone chlorée.

En effet, nous pensions la synthétiser par chloration de l'éthylsulfinyléthanol avec le chlorure de thionyle :



Nous avons isolé une fraction liquide dont l'indice de réfraction et le spectre infrarouge sont très voisins de ceux du β chloroéthyl, éthylsulfure. Cette rétrogradation peut s'expliquer par la réduction instantanée de la fonction sulfoxyde sous l'influence de SO_2 .



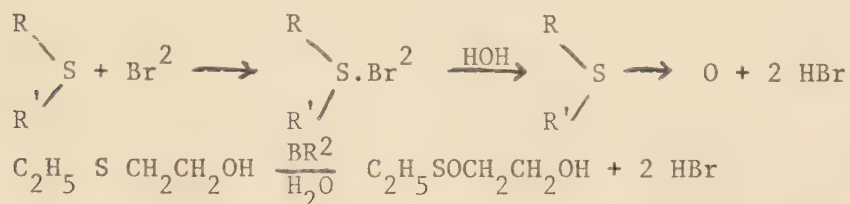
Cet échec nous a toutefois permis de préparer l'éthylsulfinyléthanol selon la technique décrite ci-après.

Nous avons également préparé la (βéthylmercaptoéthyl) éthylsulfinone, selon le principe utilisé pour son homologue sulfoné XXI : à partir de l'éthylvinylsulfinone, mais avec un rapport molaire

$$\frac{\text{Triton B}}{\text{Ethylvinylsulfinone}} = 0,8 \%$$

b - Ethylsulfinyléthanol $C_2H_5SOCH_2CH_2OH$ (XIV)

Préparation par oxydation avec le brome de l'éthylmercaptoéthanol en solution aqueuse (réf.48).



A une solution aqueuse d'éthylmercaptoéthanol (1 mole pour 160 cm³ eau) acidifiée de 15 cm³ d'acide chlorhydrique 22 B^e, maintenue en agitation à 20°, ajouter 1 mole de brome goutte à goutte par un tube capillaire plongeant légèrement dans la phase aqueuse. La vitesse d'addition est réglée en fonction de la vitesse de réaction.

Au cours de l'opération (après addition de 0,5 mole de brome), diluer avec 160 cm³ d'eau. Le terme de la réaction est marquée par une coloration jaune persistante.

La solution aqueuse brute, diluée à 3 l est passée sur une résine humide échangeuse d'anion faiblement basique Amberlite IR 4 B conditionnée dans un tube pyrex de diamètre 36 mm et hauteur 900 mm. Laver la colonne de résine jusqu'à récupération de 4,5 l de solution neutre. Concentrer sous pression réduite et traiter le résidu à la distillation moléculaire.

$$PE = 54^\circ C \text{ sous } 0,03 \text{ mmHg} ; n_{\frac{25}{D}} = 1,5015 ; d_{\frac{25}{4}} = 1,168 ;$$

Rendement : 70 %.

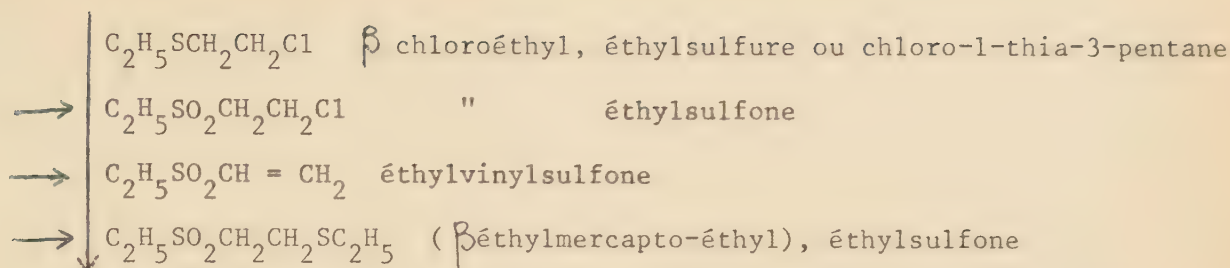
En cas de décrochage de la résine au cours de l'échange, il est possible de la régénérer in situ après lavage à l'eau.

Nous avons également employé avec succès une résine Duolite A 30 B.

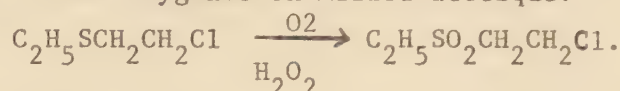
c - (βéthylmercapto-éthyl) éthylsulfone $C_2H_5SCH_2CH_2SO_2C_2H_5$

Cette synthèse a été réalisée suivant le processus :

.../...



- β chloroéthyl, éthylsulfone (XIX) par oxydation du chloroéthyl, éthylsulfure avec l'eau oxygénée en milieu acétique.

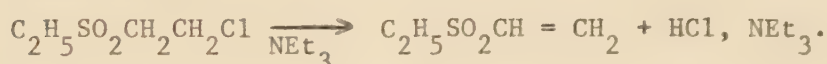


A une solution de 1 mole de sulfure dans 150 cm³ d'acide acétique maintenue en agitation à 30°C, ajouter goutte à goutte 240 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes (10 % d'excès H₂O₂).

Réaction exothermique. Après une semaine de contact à température ambiante, concentrer sous pression réduite. Distiller sur colonne Vigreux et rectifier à la colonne bande tournante.

PE 110-112°C sous $\sim$ 1 mmHg.

- Ethylvinylsulfone (XX) par deshydrochloration de la β chloroéthyl, éthylsulfone (réf.49).



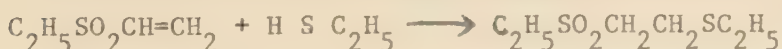
A une solution de 1 mole de sulfone halogénée dans 300 cm³ d'éther éthylique anhydre en agitation, à température ambiante, additionner goutte à goutte 1,2 mole de triéthylamine.

Précipitation du chlorhydrate. Abandonner 24 heures à température ambiante. Filtrer. Laver le précipité par l'acétone pure. Saturer sous pression réduite et rectifier.

Rendement : 60 % ; PE = 93°C sous 3 mmHg ; $n_D^{20} = 1,466$; $d_4^{20} = 1,145$.

- (β éthylmercapto-éthyl), éthylsulfone (XXI)

Par réaction de l'éthylvinylsulfone avec l'éthane thiol en présence d'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (Triton B) (réf.50)



(Réaction des sulfinones et sulfones vinyliques avec les dérivés nucléophiles).

A 1 mole de sulfone à température ambiante, additionner 4 moles de Triton B en solution aqueuse titrée à 40 %.

Faire réagir goutte à goutte 1,3 mole d'éthanethiol.

Exothermie ($\Delta t = 30^\circ\text{C}$).

Maintenir à température ambiante durant 24 heures.

Reprendre par l'éther anhydre et cristalliser.

Rendement : 80 %

Produit blanc PF = 35°C

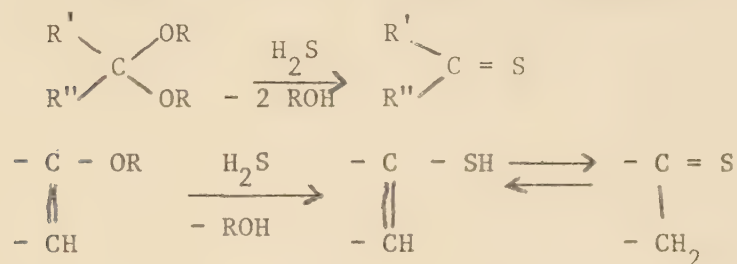
PE = $147-148^\circ\text{C}$ sous 3 mmHg

129°C " 2 mmHg.

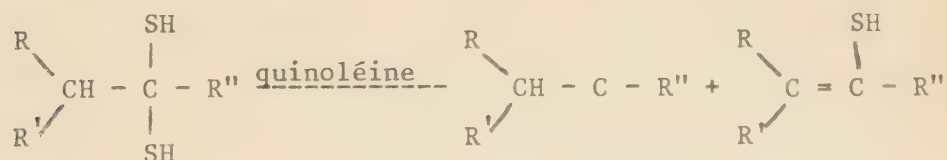
C - Thiocetones

1 - Méthodes de préparation

- a - En présence de catalyseurs acides et dans des conditions très ménagées, les acétals réagissent avec H_2S pour donner les thiocétones avec élimination d'alcool (réf.51). La réaction qui repose sur l'attaque nucléophile de l' H_2S sur l'acétal activé par protonisation est également applicable aux éthers énoliques (énethiols, thiocétones) et aux orthoesters (thionesters).

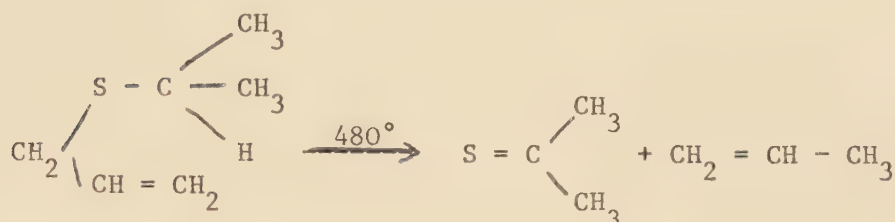


- b - Par réaction d'un gem-dithiol avec la quinoléine entre 115 et 135°C , on obtient un mélange de thiocétone et d'énethiol (réf.52). La pyrolyse du même composé à $135-160^\circ$ sur une colonne de silicone conduit à un mélange de composition comparable.



c - par pyrolyse d'un gem-dithiol à 135-160°C dans un appareil de chromatographie en phase vapeur (réf.53).

d - par pyrolyse des sulfures allyliques (réf.54).



2 - Thioacétone (par pyrolyse du sulfure d'isopropylallyle)

- Tube pyrex de diamètre intérieur 25 mm, longueur 450 mm garni d'anneaux verre pyrex de 8 mm sur une hauteur de 250 mm et chauffé à 430°C.

- Simultanément, faire passer un courant d'azote pur et sec au débit de 2,4 l/h, et introduire goutte à goutte sous N₂, le sulfure d'allylisopropyle à raison de 15 ml/h.

Les vapeurs issues du tube de pyrolyse sont immédiatement condensées à -70°C et le condensat ainsi obtenu, de coloration rouge sang, maintenu à 70°C pour éviter la polymérisation de la thioacétone

Le produit brut est distillé sur colonne à température ambiante, sous une pression de 50 mmHg. Le reflux est assuré par un doigt de gant réfrigéré progressivement de 0 à -10°C pour permettre l'élimination du propylène et de l'isopr
produit brut.

La fraction thioacétone est condensée à -70°C.

Rendement : 25 %

liquide de coloration rouge à 20°C - instable

PE = 80-82°C ; 19°C sous 50 mmHg

Caractérisation par acétone 2,4, dinitrophenylhydrazone

Spectre IR en phase vapeur (polymérisation en phase liquide)

absorption caractéristique du groupe C = S à 1 280 cm⁻¹.

Spectre UV (en solution isooctane) 210-220 m μ

Chromatographie sur colonne silicone à 55° (hélium : gaz porteur).

D - Toxicologie

Nous n'avons trouvé, dans la littérature, que très peu de renseignements spécifiques et relatifs à la toxicité des différents produits thioorganiques synthétisés au laboratoire (réf.55 et 56). Par notre expérience personnelle et à la suite de contacts avec la Faculté de Médecine et le Centre Médical de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine, nous pouvons confirmer et préciser les signes traduisant l'intoxication :

- . nausées - vomissements
- . maux de tête
- . troubles intestinaux
- . irritation des yeux -
- . fatigue - somnolence
- . incoordination des mouvements
- . démarche chancelante.

Le contact cutané semble dépourvu de toxicité. Quant à la toxicité chronique, elle est très mal connue. Toutefois, à titre de sécurité, le personnel manipulant ces produits a été soumis à des examens sanguins pour détermination du taux d'urée et numération globulaire.

Sur le plan pratique : manipulations sous la hotte avec consignes classiques afférentes aux produits dangereux.

Conduite à tenir :

- . en cas d'inhalation : oxygénation rapide (changement d'ambiance - respiration artificielle - oxygenothérapie).
- . en cas de projection oculaire : lavage rapide à grande eau - application de collyre et lavage à grande eau.

II - Polymères modèles

A - Homopolymères du Thiétanne

La polymérisation du thiétanne amorcée par des amorceurs monofonctionnels du type thiolate a été étudiée pour préparer un polymère du thiétanne ne contenant aucun groupement étranger (terminaison par un groupement éthyle) ; de tels homopolymères ont été utilisés pour l'étude de leurs réactions thermiques et thermo-oxydantes . Les renseignements recueillis dans la littérature montrent que la réaction de polymérisation du thiétanne est beaucoup plus rapide lorsqu'elle est amorcée par des amorceurs cationiques plutôt qu'anioniques mais qu'elle s'arrête toujours à de faibles taux de conversion (réf. 22, 23, 24).

Plus récemment, R. PAULET et Y. ETIENNE, ont utilisé le naphthalène-sodium comme amorceur (réf. 25). Les taux de conversion sont élevés et quantitatifs lorsque les rapports molaires catalyseur/monomère sont supérieurs à $2,5 \cdot 10^{-2}$; les polymères ont des viscosités intrinsèques variant de 1,0 à 1,6 dl/g à 25°C. Les résultats obtenus indiquent cependant qu'une très faible quantité de l'amorceur déclenche la réaction d'ouverture de cycle ; en effet, les masses moléculaires obtenues sont certainement plus de dix fois supérieures aux masses moléculaires théoriques.

Nous avons utilisé dans cette étude, des thiolates alcalins solubles dans le milieu de polymérisation ; la solubilité de ces amorceurs est obtenue en introduisant dans la chaîne hydrocarbonée un atome polaire tel que le soufre (thia-3-pentane thiolates alcalins). L'utilisation de tels amorceurs fournit une bonne concordance entre les masses moléculaires théoriques et celles des polymères obtenus.

.../...

1. Résultats expérimentaux

Abréviations :

DMSO = Diméthyl sulfoxyde

HMPT = Hexaméthylphosphorotriamide

THF = Tétrahydrofuranne

ACN = Acétonitrile

C_o = Concentration molaire initiale en amorceur

M_o = Concentration molaire initiale en monomère

a - Essais préliminaires

Les premiers essais ont montré que la polymérisation du thiétanne amorcée par le thia-3-pentane thiolate à contre-ion sodium ou tétraéthylammonium est difficile à réaliser dans un solvant comme le THF dont les pouvoirs d'ionisation et de dissociation sont faibles (dans des conditions expérimentales identiques la réaction de polymérisation du thiirane est rapide et complète - réf.26,27).

Cependant, dans un mélange convenable de THF et ACN, la réaction d'amorçage se produit tout de même. Nous avons également remarqué que la vitesse de polymérisation augmente lorsque la réaction est conduite dans des solvants ou des mélanges de solvants tels que : THF/ACN, ACN, ACN/DMSO, HMPT. Les essais réalisés dans le DMSO n'ont pas été poursuivis car nous avons craint une oxydation des fonctions thiolates par ce solvant. Amorceur : thia-3-pentane thiolate de tétraéthylammonium avec les concentrations suivantes :

$$M_o = \left[\text{Thiétanne} \right]_o = 2,0 \text{ moles } l^{-1} \quad C_o = \left[\text{amorceur} \right]_o = 49,10^{-3} \text{ mole } l^{-1}$$

b - Essais de polymérisation dans l'acétonitrile

La vitesse de polymérisation (appréciée par le taux de conversion) augmente en même temps que le volume du contre-ion : contre-ion sodium, potassium puis tétraéthylammonium.

.../...

Le tableau 2 montre les résultats obtenus dans ce solvant avec le thia-3-pentane thiolate de tétraéthylammonium.

TABLEAU 2

POLYMERISATION DU THIETANNE DANS L'ACETONITRILE

AMORCEUR THIA-3-PENTANETHIOLATE DE TETRAETHYLAMMONIUM

Essais	$C_0 \times 10^3$ mole.l ⁻¹	M_0 mole.l ⁻¹	M_0/C_0	Temps h	Temp. °C	Taux de conv. %	$\bar{M}_n$ théor.	$\bar{M}_n$ mesurée	$(\eta)_{-1}$ dl g
P 15	12,3	0,5	40	97	23	0	-	-	-
P 10	98,4	4,0	40	21	23	84	2 500	2 600	0,11
P 11	49	2,0	40	15	35	88	2 600	2 600	0,11
P 12	14,8	2,0	135	47	35	47	4 700	4 700	0,23
P 13	7,4	2,0	270	64	35	2	-	-	-

Un certain nombre d'essais ont été réalisés à partir de semences de polythiétanne vivant ($\bar{M}_n = 3\ 000 - 5\ 000$) (Tableau 3). La semence de polymère se présente en phase gonflée.

.../...

TABLEAU 3

POLYMERISATION DU THIETANNE DANS L'ACETONITRILE

AMORCEUR : POLYTHIETANNE ($\bar{M}_n = 5\ 000$) A FONCTION TERMINALE

THIOLATE CONTRE-ION TETRAETHYLAMMONIUM

TEMPERATURE DE POLYMERISATION : 23°C

Essais	Masse moléculaire de la semence	$M_0 \cdot l^{-1}$	M_0/C_0	Temps h	Taux Conversion %	$\bar{M}_n$ théorique	$\bar{M}_n$ mesurée	$(\eta)_{-1}$ dl.g
P 19	5 000	1,1	70,6	40	28	6 500	5 000	0,24
P 22	5 000	1,67	135	118	70,5	12 000	-	0,45
P 25	3 000	1,8	365	90	5	4 000	-	-

c - Essais de polymérisation dans l'HMPT

Dans l'HMPT, l'ordre de réactivité des thia-3-pentanethiolate de potassium et de tétraéthylammonium est inversé par rapport à celui observé dans l'acétonitrile : le thia-3-pentanethiolate de potassium est l'amorceur le plus actif, comme le montrent les résultats du tableau 4.

TABLEAU 4

POLYMERISATION DU THIETANNE DANS L'HMPT

AMORCEUR : THIA-3-PENTANETHIOLATE A CONTRE-ION POTASSIUM ET

TETRAETHYLAMMONIUM ; $C_0 = 14,8 \cdot 10^{-3}$ mole.l⁻¹ ; $M_0 = 2,0$ mole.l⁻¹

TEMPERATURE DE POLYMERISATION : 23°C

Essais	Contre ion	Temps h	Taux conv %	$\bar{M}_n$ théor.	$\bar{M}_n$ mesurée	$(\eta)_{-1}$ dl.g
P 28	N ⁺ Et ₄	68	87	8 800	6 000	-
P 30	K ⁺	21	98	10 000	-	0,27

Les tableaux 5 et 6 rendent compte de l'effet de concentrations initiales en amorceur avec des thia-3-pentanethiolates à contre-ion potassium et tétraéthylammonium.

TABLEAU 5

POLYMERISATION DU THIETANNE DANS L'HMPT

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN THIA-3-PENTANETHIOLATE
DE TETRAETHYLAMMONIUM

$M_0 = 2,0 \text{ mole.l}^{-1}$; température de polymérisation : 23°C

Essais	Masse moléc. semence	$C_0 \times 10^3 \text{ mole l}^{-1}$	M_0/C_0	Temps h	Taux conv. %	$\bar{M}_n$ théor.	$\bar{M}_n$ mesu- rée	(η) dl.g ⁻¹
P 27	-	29,6	67,5	5	98	4 900	5 000	0,18
P 28	-	14,8	135	68	87,5	8 800	6 000	-
P 29	5 000	4,9	406	22	68	26 000	29 000	0,73

TABLEAU 6

POLYMERISATION DU THIETANNE DANS L'HMPT

AMORCEUR : THIOLATE A CONTRE-ION K^+ - T° DE POLYMERISATION 23°C

Influence des concentrations en amorceur et en monomère

Essais	Masse moléc. semence	$C_0 \times 10^3 \text{ mole l}^{-1}$	$M_0 \text{ mole l}^{-1}$	M_0/C_0	Temps h	Taux conv. %	$\bar{M}_n$ théor.	$\bar{M}_n$ mesu- rée	(η) dl.g ⁻¹
P 36	10 000	5,2	1,4	270	103	61	23 000	38 000	0,63
P 37	10 000	3,0	1,65	550	103	60	35 000	53 000	0,73
P 34	5 000	2,92	1,0	343	88	3	6 000	-	-
P 33	5 000	1,64	1,0	610	88	1	5 000	-	-

On constate que la concordance des masses moléculaires mesurées et théoriques devient médiocre lorsque celles-ci deviennent élevées.

d - Polymérisation dans le THF amorcée par le naphthalène sodium

Le tableau VI rend compte de certains des essais que nous avons réalisés avec le naphthalène sodium comme initiateur.

Ces essais ne sont pas suffisants pour donner une explication complète des phénomènes observés, mais les remarques suivantes peuvent être formulées :

- L'essai P 62 montre que la réaction de polymérisation ne s'effectue pas à la température ordinaire mais que, par refroidissement, elle démarre aussitôt. Ceci peut indiquer soit la présence d'une température plafond, soit que l'abaissement de la température de polymérisation est suffisant pour augmenter notablement la contribution des ions libres et, par suite, la vitesse de la réaction.

- L'essai P 63, dans lequel l'amorceur de polymérisation est le thia-3-pentane thiolate de sodium, laisserait supposer que la fonction thiolate n'est pas capable d'amorcer la réaction de polymérisation dans le tétrahydrofuranne, à température ordinaire et à -78°C .

- Par suite, on peut penser que les espèces actives présentes, lors de la polymérisation du thiétanne par le naphthalène sodium, sont différentes de celles qui amorcent la polymérisation des thiiranes puisqu'on n'observe, dans ce cas, aucune période d'induction à -78°C et que la polymérisation amorcée par un thiolate ne s'effectue pas même à -78°C dans le THF.

Signalons que nous n'avons pu mettre en évidence la présence dans le polymère de groupements dihydronaphtaléniques par spectroscopie dans l'ultraviolet (recherche effectuée sur un polythiétanne de masse moléculaire de quelques milliers dissous et reprécipité 5 fois de manière à éliminer le naphthalène libre).

A ce stade de l'étude nous avons émis les hypothèses suivantes :

Comme l'amorceur Thia-3-pentane thiolate de sodium renferme le groupement $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ et non $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SNa}$ correspondant à la chaîne croissante du polythiétanne, il est nécessaire de vérifier qu'une solvation de

l'extrémité réactive thiolate par le soufre pénultième ne peut être responsable de l'amorçage de la réaction de polymérisation.

Dans ce but, nous réalisons l'essai P 64 qui fait constater que l'amorçage de la réaction de polymérisation ne se fait pas non plus avec le thia-4-hexadecanethiolate de sodium. L'hypothèse précédente ne peut cependant être totalement écartée: en effet, une double solvation de l'extrémité réactive par plusieurs maillons précédents peut encore être envisagée, mais l'arrêt des essais de polymérisation n'a pas permis de la vérifier.

Depuis, M. MORTON et collaborateurs (réf.57) ont montré que, dans la polymérisation du Méthyl-2-thiacyclobutane amorcée par un organolithien dans le THF, la propagation peut se réaliser par l'intermédiaire d'un carbanion primaire; on peut donc envisager que ce carbanion permette la propagation de la chaîne croissante à basse température, mais qu'à des températures plus élevées il réagisse avec des fonctions thiolates présentes dans le milieu. Ceci pourrait expliquer le phénomène que nous avons observé.

TABLEAU 7

POLYMERISATION DU THIETANNE DANS LE THF

AMORCEUR : NAPHTALENE SODIUM, sauf * $C_2H_5SC_2H_4S^-Na^+$
 ** $CH_3(CH_2)_{10}CH_2S(CH_2)_3S^-Na^+$

Essais	$Co \times 10^3$ mole l^{-1}	M_0 mole. l^{-1}	M_0/Co	Tempéra- ture $^{\circ}C$	Temps h	% conver- sion	$\bar{M}_n$ théor.	$\bar{M}_n$ mesu- rée	(η) $dl.g^{-1}$
P 31	7,3	0,62	84	-78	18	98	12 000	112 000	1,70
P 49	3,7	0,5	135	-78	23	100	20 000	-	1,61
P 47	2,96	1,0	337	-78	27	32	16 000	86 000	3,3
P 62	3,7	0,5	135	+23 -78	2 h 30 4 h 30	0 30	20 000	-	-
P 63*	1,85	0,5	270	+23 -78	16 3	0 0	20 000	-	-
réf.24	6,75	0,27	40	-78	20	95	5 500	-	1,6
P 64**	1,85	0,5	270	+23 -78	18 6	0 0	-	-	-

.../...

e - Masse moléculaire et viscosité intrinsèque

La figure (1) représente la relation entre la masse moléculaire moyenne en nombre déterminée par osmométrie et la viscosité intrinsèque du polythiétanne mesurée dans le dichlorométhane à +25°C.

Trois points expérimentaux ont été déterminés à partir d'échantillons relativement isomoléculaires (fractionnés par précipitation sélective par le méthanol à partir d'une solution du polymère dans le dichlorométhane). Les autres points expérimentaux ont été obtenus à partir d'échantillons de polythiétanne non fractionnés.

Les valeurs de K et α dans l'équation de W. KUHN ainsi mesurées sont :

$$\alpha = 0,67 ; K = 6,67.10^{-4}$$

Ces valeurs sont donc assez voisines de celles obtenues dans un domaine plus restreint de masses moléculaires par J.K. STILLE et Y.A. EMPEN (réf.24) qui donnent : $\alpha = 0,75$ et $K = 3,98.10^{-4}$.

Les polymères dont les masses moléculaires sont supérieures à 100 000 ($\eta = 2,0 \text{ dl.g}^{-1}$) ont été préparés à l'aide du Naphtalène sodium comme amorceur. Les températures de fusion de ces échantillons sont généralement comprises entre 65°C et 68°C; ils ne sont solubles qu'à chaud dans les solvants suivants : dichlorométhane à 40°C, trichlorométhane à 50°C, toluène à 40°C et dioxanne à 60°C.

Par examen aux rayons X les polythiétannes préparés à l'aide de fonctions thiolates paraissent modérément cristallins comparés à ceux obtenus par C.C. PRICE et E.A. BLAIR (réf.28) qui sont de masse moléculaire beaucoup plus faible.

f - Température de fusion et masse moléculaire

La figure (2) représente $1/T_f$ (T_f : température de fusion) en fonction de $1/\overline{DP_n}$ ($\overline{DP_n}$: degré de polymérisation) pour divers polymères. La droite obtenue laisse penser que la température de fusion limite est supérieure à 68°C : (polymère 100 % cristallin).

.../...

Relation entre la masse moléculaire moyenne en
nombre et la viscosité intrinsèque

$$\log [\eta] = \log K + \alpha \log \bar{M}_n$$

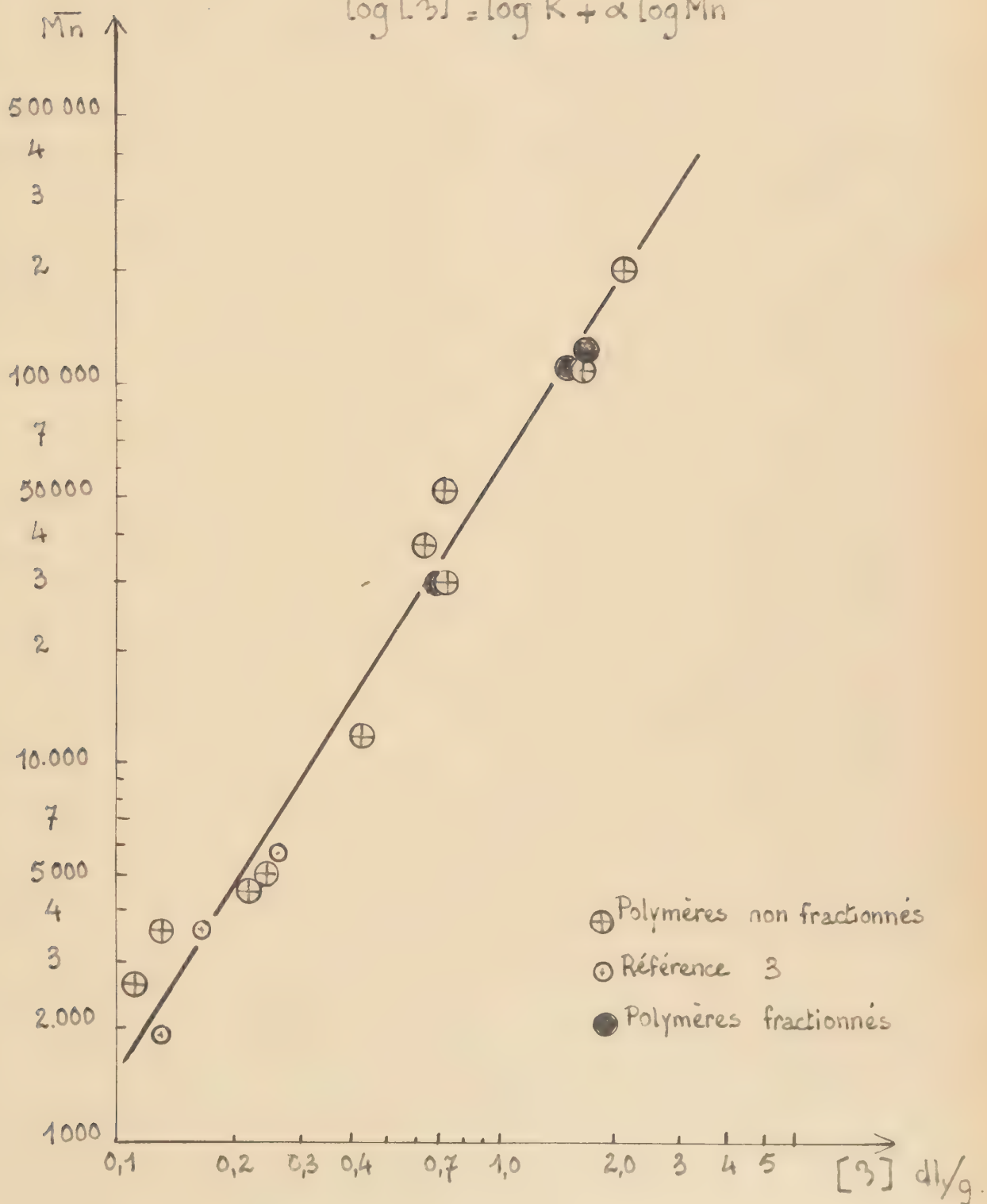


Fig.1

Variation de la température de fusion en

fonction du nombre de motifs

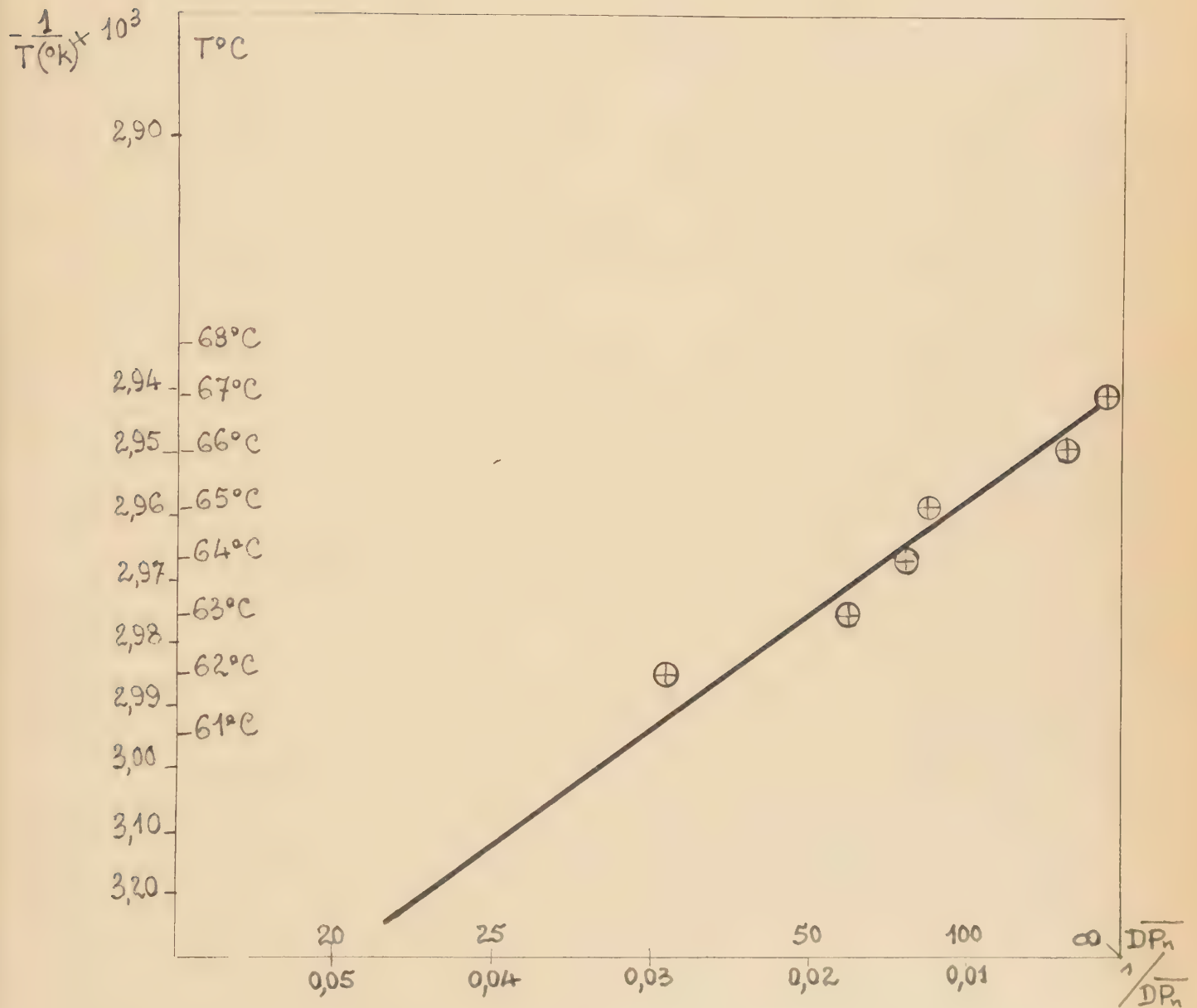


Fig. 2

2. Discussion

Les différents essais réalisés montrent que la réaction de polymérisation du thiétanne amorcée par une fonction thiolate dont le contre-ion est le cation sodium, potassium ou tétra-éthylammonium, se fait difficilement à température ambiante dans un solvant peu ou moyennement polaire (dans les mêmes conditions expérimentales, la réaction de polymérisation du thiirane est très rapide).

La très nette augmentation des vitesses de polymérisation lorsqu'on passe du THF ($\epsilon = 7$ à 25°C) à l'acétonitrile ($\epsilon = 36$ à 25°C), suit l'ordre croissant des constantes diélectriques de ces solvants, ce qui peut correspondre à une dissociation plus grande des extrémités ioniques. Cependant, la différence des vitesses de polymérisation du thiétanne dans l'acétonitrile et l'HMPT ($\epsilon = 30$ à 25°C) s'explique par le plus grand pouvoir électrodonneur de ce dernier qui permet ainsi une ionisation plus poussée de la liaison thiolate-cation.

Dans l'acétonitrile, solvant dissociant mais peu solvatant pour les paires d'ions, la vitesse de la réaction de polymérisation augmente avec le volume du contre-ion et s'accroît donc, du cation sodium au cation tétraéthylammonium. Il est probable que l'effet de solvation de l'acétonitrile pour le contre-ion ne contrebalance pas le facteur "dissociabilité" (les cations sont relativement peu solvatés dans l'acétonitrile, l'atome d'azote ne cédant pas facilement ici son doublet électronique. Le même effet est observé dans le DMSO).

Dans l'HMPT, l'ordre de réactivité est inversé par rapport à celui observé dans l'acétonitrile pour les cations potassium et tétraéthylammonium. Le caractère basique exceptionnel de l'HMPT est sans doute responsable de cet état de choses : l'aptitude à céder le doublet électronique de l'atome d'oxygène lui confère un très fort pouvoir de solvation et d'ionisation des cations; par suite, les interactions anion-cation sont plus faibles pour le petit cation.

.../...

3. Conclusion

La réaction de polymérisation du thiétanne amorcée par des fonctions thiolates à contre-ion sodium, potassium ou tétraéthylammonium est très peu rapide lorsque le rapport molaire monomère/amorceur devient élevé (supérieur à 100); il est nécessaire d'opérer avec des concentrations en monomère, en amorceur, élevées ($M_0 \neq 2 \text{ moles.l}^{-1}$: $C_0 > 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$) ainsi qu'avec des solvants fortement polaires et basiques (HMPT).

Les polythiétannes ainsi obtenus sont des produits blanc poudreux, qui deviennent fibreux lorsque leur masse moléculaire est supérieure à 10 000 - 20 000; ces polymères fondent vers 65-68°C et leur cristallinité paraît modérément élevée d'après le spectre de diffraction des rayons X.

B - Homopolymères du Thiiranne

Nous avons utilisé des polymères d'épisulfures préparés par voie anionique; les amorceurs sont des thiolates (thia-3-pentanethiolates) et pour certaines polymérisations le Naphtalène-sodium.

Les conditions opératoires sont identiques à celles décrites pour le Thiétanne et sont présentées dans le tableau suivant (tableau 7^{bis}).

TABLEAU 7^{bis}

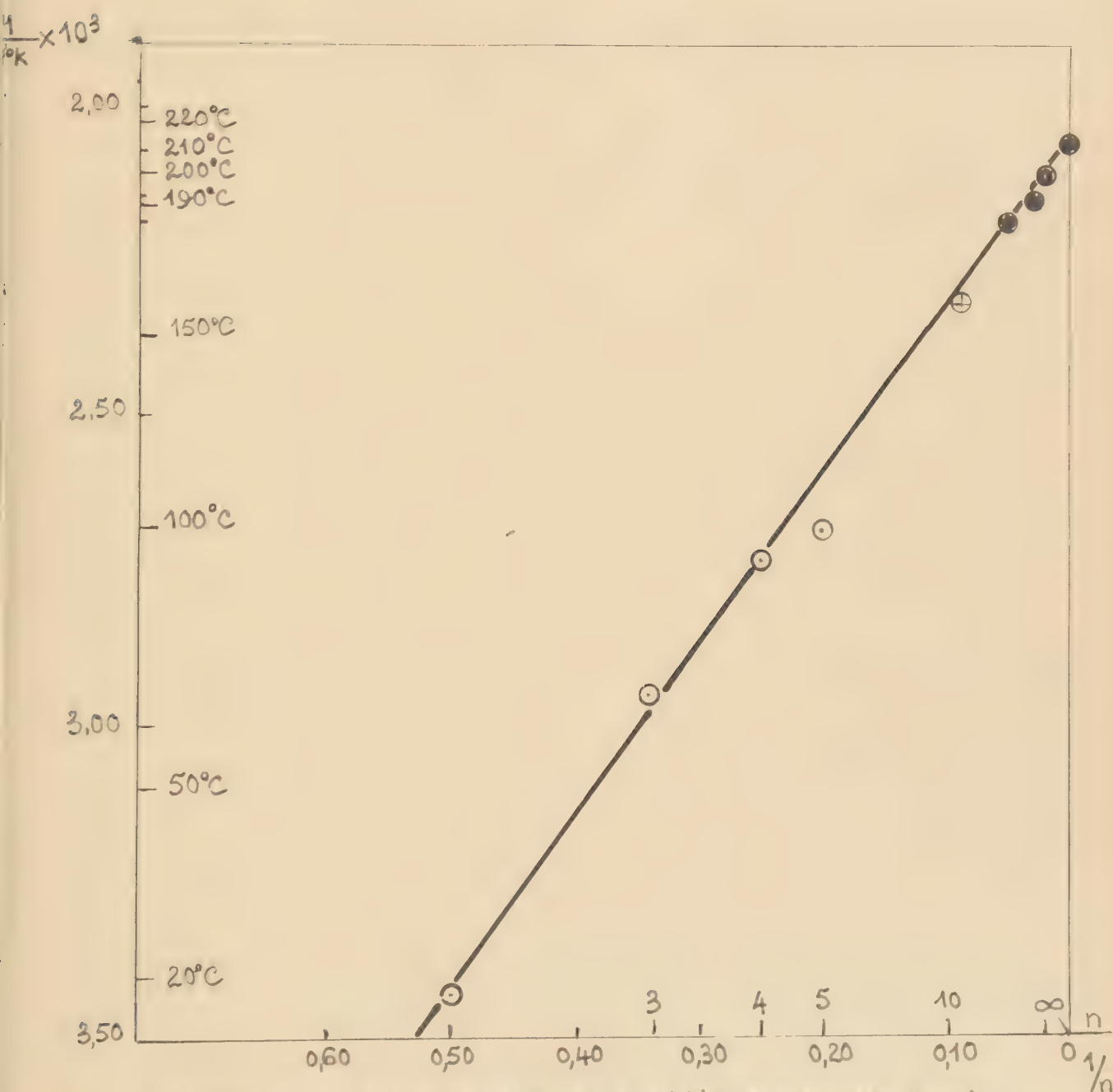
POLYMERISATION DU THIIRANNE

Température de polymérisation : 23°C ; $M_0 = 1,5 \text{ mole/l}$

Essai	Masse moléculaire théorique	Tf°C	Amorceur	Solvant
P 41	2 000	195	$C_2H_5SC_2H_4SNa$	HMPT
P 21 A	2 500	200	$C_2H_5SC_2H_4SNEt_4$	THF
P 26	5 000	201	$C_2H_5SC_2H_4SNEt_4$	THF
P 40	20 000	204	$C_2H_5SC_2H_4SK$	HMPT

La figure (3), comme pour les homopolymères du Thiétanne, représente $1/T_f$ en fonction de $1/DP_n$ pour un certain nombre de polythioéthènes. D'après la droite obtenue on peut penser que la température de fusion limite serait voisine de 220°C (réf.44).

Variation de la température de fusion en fonction

du nombre n de motifs $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-)$ 

C. Annexe1 - Purification des réactifs

- Les solvants ont été utilisés avec une teneur en eau inférieure à 10 ppm.
- Thiétanne : il est préparé à partir du dibromo.1-3 propane selon une méthode dérivée de celle décrite par G.M. BENNETT et A.L. CHOCK (réf.29). Il est rectifié sur hydrure de calcium juste avant utilisation.
- Amorceurs : les thia-3-pentane thiolates sont préparés à partir du thia 3, pentane thiol 1 de pureté supérieure à 99,6 %. Les analyses élémentaires effectuées sur les thiolates indiquent que sur ceux-ci sont d'une très grande pureté (supérieure à 99,5 %).
- Solubilités : g/dl à 20°C (déterminées au laboratoire)

Thia-3-pentanethiolate	THF	ACN	DMSO	HMPT
$C_2H_5SC_2H_4S^- Na^+$	< 0,09	0,09	5	2,3
$C_2H_5SC_2H_4S^- K^+$	< 0,09	0,10	2	0,28
$C_2H_5SC_2H_4S^- N^+Et_4$	10	10,5	-	1

2 - Technique de polymérisation

Les réacteurs en verre pyrex, dans lesquels les essais sont réalisés, sont dégazés sous vide à 200-250°C pendant plusieurs heures.

Les réactions de polymérisation sont conduites sous atmosphère d'azote sec. Le monomère est introduit dans le mélange solvant-amorceur à température ordinaire. L'agent de terminaison des chaînes (bromure-éthyle) est introduit au bout du temps choisi; le polymère est recueilli par filtration, mis en solution dans le dichlorométhane et précipité par le méthanol.

Les semences de polythiétanne (pré-polymères) sont préparées à partir des thiolates précédents puis partagées en parties aliquotes : l'une sert à faire la détermination de masse moléculaire après introduction de l'agent de terminaison tandis que les autres sont ultérieurement utilisées comme amorceurs de polymérisation.

.../...

3 - Mesures des masses moléculaires

a) Polythiétannes de masses moléculaires inférieures à 10 000

La masse moléculaire est déterminée par tonométrie (tonomètre type KNAUER) à partir d'une solution de polythiétanne dans le dichlorométhane.

b) Polythiétannes de masses moléculaires supérieures à 10 000

La masse moléculaire moyenne en nombre est mesurée par osmométrie (osmomètre type MECHROLAB AUTOMATIQUE). Le polythiétanne est en solution dans le toluène à 40°C.

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS DE DECOMPOSITION THERMIQUE DES THIOETHERS

I - DECOMPOSITION THERMIQUE DES THIAOLIGOMERES DU POLYTHIOETHENE ET POLYTHIOTRI-METHYLENE.

Il existe encore peu de renseignements (réf.1, 30, 31) sur les réactions thermiques des dérivés soufrés et notamment des polythioéthers. L'étude de la décomposition thermique de molécules oligomères du polythioéthène et du polythiétanne a été effectuée dans le but de connaître la nature des produits de thermolyse, ainsi que l'importance des réactions thermiques mises en jeu par les thioéthers, ceci afin de mieux comprendre les réactions se produisant lors de la pyrolyse des polymères d'épisulfures. On a étudié la pyrolyse à faible degré d'avancement (inférieur à 10%) du Dithia 3-6 octane, Méthyl-4-dithia 3,5 heptane et Dithia 4-8 undécane, entre 350 et 450°C. La pureté de ces produits est supérieure à 99,90%.

Une étude préliminaire de la décomposition thermique de ces thioéthers et des thiols correspondants, réalisée en vase clos (tubes scellés) à 250-300°C, a mis en relief l'importance des réactions secondaires (réactions de recombinaison et d'isomérisation) ainsi que l'effet accélérateur des fonctions thiols sur la vitesse de décomposition de la réaction.

Les thioéthers cités ci-dessus sont injectés dans un réacteur tubulaire en verre pyrex (voir Annexe I, p.); ils sont volatilisés et entraînés par l'hélium comme gaz vecteur. Les temps de pyrolyse varient entre 15 sec. et 200 sec., et les produits de thermolyse sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'analyseur est couplé avec le réacteur de pyrolyse ce qui réduit l'importance des réactions secondaires. Les variations de la température de pyrolyse sont de l'ordre de 1°C. Les caractéristiques chimiques (composition du mélange de pyrolyse) et cinétiques sont déterminées par extrapolation, à l'instant initial. Les effets de parois n'ont pas été étudiés.

.../...

A - REACTIONS DE DECOMPOSITION EN PHASE VAPEUR

1 - Nature et distribution des produits de pyrolyse

L'analyse par chromatographie gazeuse montre que les produits principaux de pyrolyse sont respectivement, pour les thioéthers suivants :

- Dithia 3,6 octane : éthane, éthylène, éthylmercaptan, sulfure d'éthylvinyle, 3-thia-pentane-thiol-1, disulfure de diéthyle et un certain nombre d'autres dérivés soufrés à l'état de traces.
- Méthyl-4-dithia 3,5 heptane : éthylène, éthane, éthylmercaptan, sulfure d'éthylvinyle, sulfure de diéthyle, méthyl-1-thia-2-butane-thiol-1, disulfure de diéthyle ; on trouve d'autres dérivés soufrés en quantités négligeables.
- Dithia 4-8 undécane : la diversité des produits de cassure est beaucoup plus grande : ceci provient principalement de la plus grande fragilité thermique des produits de cassure (ex : sulfure d'allylpropyle). On trouve : hydrocarbures (propanes et propènes), propylmercaptan, allylmercaptan, iso-propyl mercaptan, thioacétone, thiétanne, sulfure de n.propyle, sulfure d'isopropyle...

Tous les composés cités précédemment pour le Dithia 3,6 octane et le Méthyl-4-dithia 3,5 heptane paraissent être des produits primaires de la réaction de pyrolyse, car la teneur est proportionnelle au temps, aux faibles taux de pyrolyse, et les proportions molaires relatives des différents composés de craquage sont constantes.

La composition de ces produits est exprimée en pourcentage molaire de l'ensemble des produits dosés ; la composition à l'instant initial est obtenue par extrapolation. Les valeurs des compositions initiales ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau 8 pour le Dithia 3,6 Octane.

.../...

TABLEAU 8

Dithia 3,6 octane, Méthyl-4-dithia 3,5 heptane

COMPOSITIONS MOLAIRES RELATIVES (%) DES PRODUITS PRINCIPAUX

A 1'INSTANT INITIAL

(pyrolyse dans 1'hélium avec $C_0 \neq 0,006 \text{ mole. l}^{-1}$) C_0 : concentration molaire initiale du thioéther dans le réacteur)

Composé	°C	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CH_3-CH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ C_2H_5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$ H_4SH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCHSH}$ CH_3	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$	405-410	29,8	1,4	36,2	23,7	2,0	6,1	0	0,5
	413	33,0	1,6	34,4	21,5	2,6	6,4	0	0,5
	423	33,6	1,4	34,0	20,7	3,3	6,5	0	0,5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SCHSC}_2\text{H}_5$ CH_3	350	17	17	21	18	13	0	10	4

Observations : Les composés : $\text{CH}_2 = \text{CH-SH}$, CH_2-CH_2 , $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SH}$ sont, parfois, identifiés à l'état de traces.

Avec le Méthyl-4-Dithia 3,5 heptane, la répartition des produits est très différente et ceci provient certainement de l'existence de réactions de propagation supplémentaires. De plus, pour certaines séries d'analyse, les proportions en éthylmercaptan deviennent négligeables tandis que celles en vinylmercaptan et en un composé de caractéristiques semblables à celles du thioacétaldéhyde sont très fortement augmentées.

Les valeurs des pourcentages donnés dans le tableau 8 permettent de faire pour chaque cas un bilan en soufre et en hydrogène.

- Dithia 3,6 Octane : (H/C théorique : 2,34 ; C/S théor. : 3,00),
 403°C : H/C : 2,34, C/S : 3,53 ; 413°C : H/C : 2,35, C/S = 3,62 ;
 423°C : H/C : 2,35, C/S : 3,64.

.../...

- Méthyl-4-dithia 3,5 heptane : 350°C : H/C : 2,44 ; C/S : 3,62

Avec le Dithia 3,6 octane, on constate donc que le bilan en soufre est très fortement déficitaire et que l'écart avec la théorie augmente avec la température. Par contre, le bilan en hydrogène correspond au bilan théorique. Pour expliquer les valeurs beaucoup trop élevées du rapport C/S, il est nécessaire d'admettre qu'un composé formé au cours des réactions thermiques n'est pas dosé ou encore qu'une certaine quantité de soufre est perdue sous forme élémentaire.

Cependant, le fait que le rapport H/C corresponde au rapport théorique laisse plutôt penser qu'un des produits de cassure formés subit une réaction secondaire de pyrolyse avec libération de soufre. Une étude préliminaire effectuée entre 250 et 300°C (en tubes scellés) a montré qu'une quantité importante d'un produit de formule $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})$ se formait au cours de la réaction de décomposition du Dithia 3,6 octane et du Méthyl-4-dithia 3,5 heptane.

Si on admet que ce composé subit une nouvelle réaction de pyrolyse avec formation d'éthylène et libération de soufre, les rapports C/S deviennent respectivement : 403°C - C/S = 3,03 ; 413°C - C/S = 3,07 ; 423°C - C/S = 3,02.

Pour le Méthyl-4-dithia-3,5 heptane, le calcul est beaucoup plus difficile car il existe des réactions supplémentaires de propagation qui se traduisent par la formation de composés tels que : $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}(\text{CH}_3)$ SH sans compter celles de terminaison ou de transfert.

2 - Mise en évidence du mécanisme radicalaire

La réaction de décomposition thermique des thiaoligomères étudiés semble se dérouler selon un mécanisme par radicaux libres, tout processus non radicalaire devant être négligeable par rapport au précédent. En effet, l'effet inhibiteur de certains composés connus pour leur activité inhibitrice de radicaux libres (toluène, cyclohexène...) a été observé pour les réactions thermiques de ces thioéthers.

.../...

L'addition de faibles quantités d'Ethylmercaptan ou de n. Propylmercaptan (0,1-1,0%) au Dithia-3,6-octane et Méthyl -4-dithia-3,5 heptane se traduit par une augmentation importante de la vitesse de décomposition (fig. 4). L'effet fortement accélérateur des thiols semble indiquer que les radicaux thiyles jouent bien le rôle de radicaux porteurs de chaîne.

Bien sûr, l'utilisation de capteurs de radicaux libres pour tenter de supprimer le mécanisme en chaîne et réduire la réaction à un mécanisme par molécules activées présenterait un plus grand intérêt mais la difficulté réside dans le fait que les radicaux soufrés sont particulièrement stables ; les thiols sont des composés donneurs d'hydrogène suffisamment actifs pour réagir avec des radicaux stables tels que ceux de la diphenylpicrylhydrazyle et du triphénylméthyle.

3 - Seuils pratiques de décomposition thermique

La figure 5 montre la variation du taux de décomposition avec la température de pyrolyse pour des temps de réaction de 60 s. Elle permet facilement de constater que le groupement méthyle du composé Méthyl-4-dithia 3,5 heptane réduit la stabilité thermique de la liaison carbone-soufre.

4 - Vitesses de décomposition à l'instant initial

Les caractéristiques cinétiques initiales de la réaction de pyrolyse de ces différents thioéthers ont été déterminées ; l'ordre initial n_0 de la réaction a été mesuré à partir des vitesses moyennes V_m (pour une faible variation de concentration a). Les variations de $\log V_m$ ont été portées en fonction de $\log C_0$ (C_0 : concentration initiale en thioéther). La pente des droites obtenues permet de déterminer un ordre n_a . En portant les valeurs de cet ordre en fonction de a et en extrapolant pour a = 0 on obtient l'ordre initial n_0 .

La valeur de l'ordre initial ainsi déterminé serait comprise entre 1,3 et 1,5 pour la réaction de décomposition du Dithia-3,6-octane et du Dithia-4,8-undécane.

Les constantes de vitesse ont été calculées en admettant un ordre 1,5 et sont ainsi exprimées en $(\text{mole.l}^{-1})^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$.

Influence des groupes thiol sur la décomposition

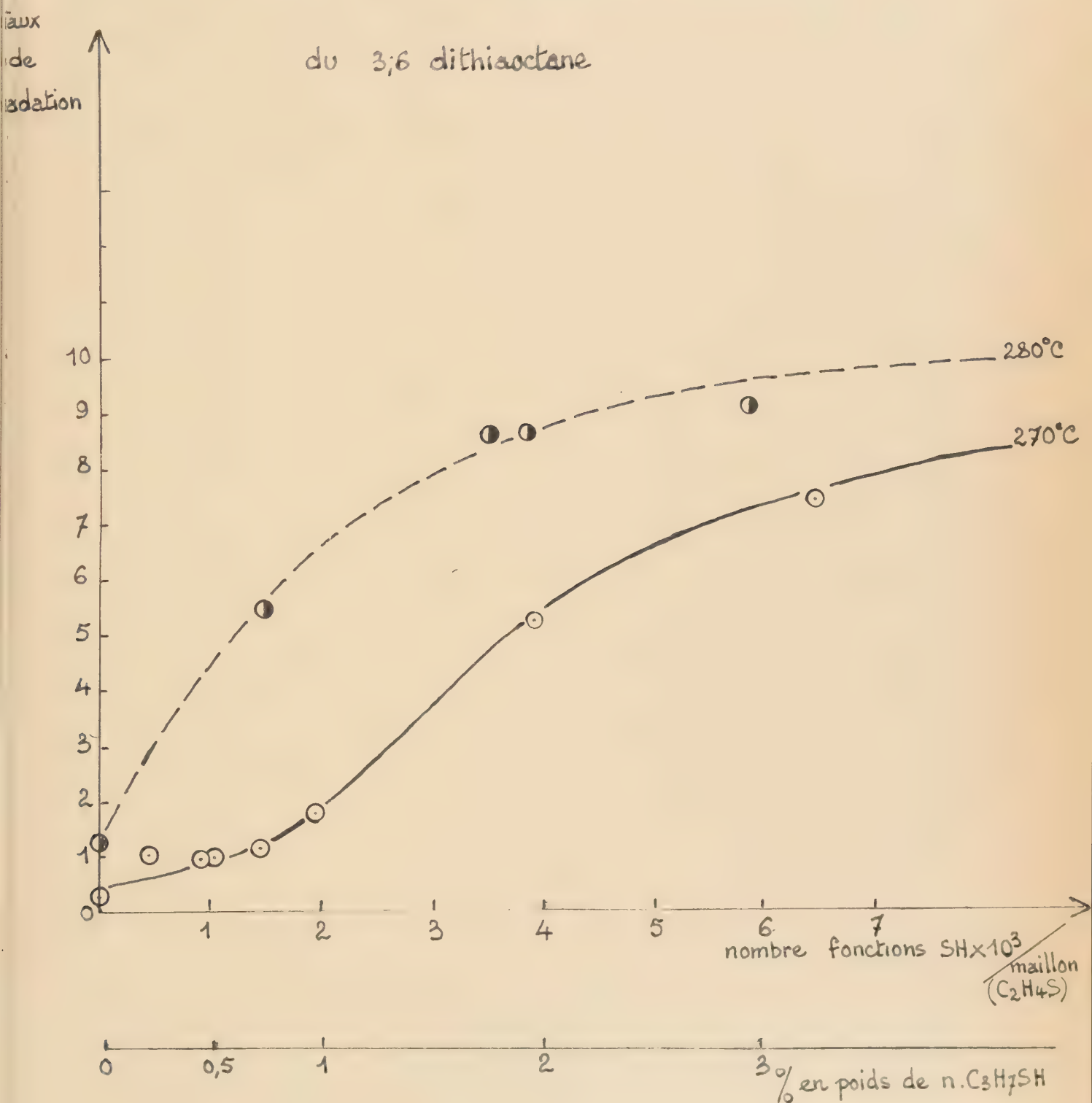


Fig. 4

Variation de la décomposition avec la température

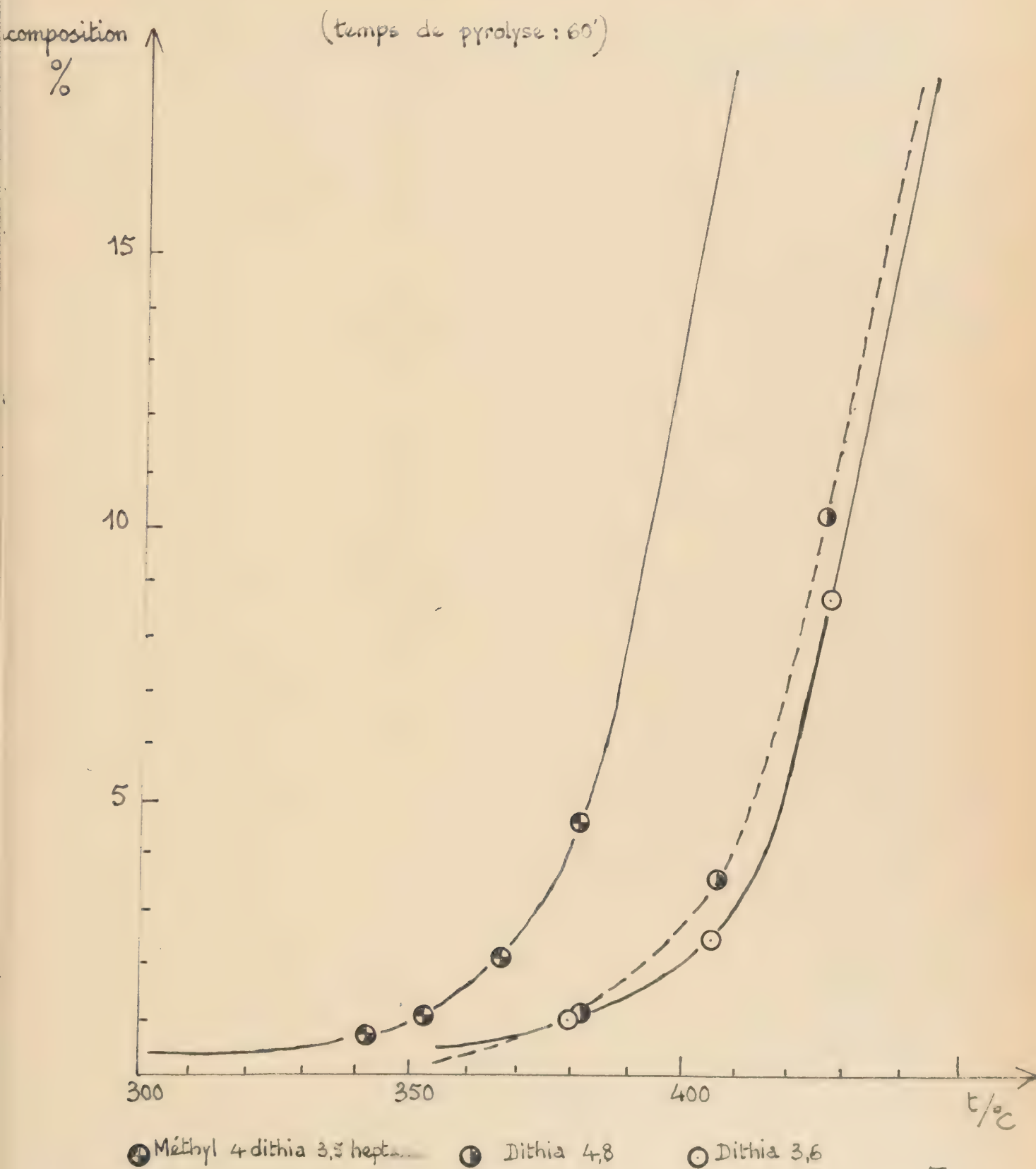


Fig 5

Par contre, l'ordre initial de la réaction de décomposition du Méthyl-4-dithia-3,5-Heptane a une valeur voisine de l'unité ; dans ces conditions la constante de vitesse est exprimée en (sec^{-1}).

Le tableau 9 rapporte les valeurs de ces constantes de vitesse k_o pour plusieurs températures ; la concentration initiale en thioéther est peu différente de $0,006 \text{ mole. l}^{-1}$.

TABLEAU 9

CONSTANTES DE VITESSE INITIALES DE DECOMPOSITION DES THIAOLIGOMERES
(Phase vapeur)

$\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$		
$T(^{\circ}\text{C})$	k_o (mole.l^{-1}) $^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$	$V_o C_o$ sec^{-1}
379	$2,0.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$
403	$5,9.10^{-3}$	$4,8.10^{-4}$
410	$7,2.10^{-3}$	$5,9.10^{-4}$
425	$1,9.10^{-2}$	$1,5.10^{-3}$
441	$3,7.10^{-2}$	$3,0.10^{-3}$
450	$6,0.10^{-2}$	$4,9.10^{-3}$
223	(extrapolation)	$1,5.10^{-8}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{SC}_3\text{H}_6\text{SC}_3\text{H}_7$		
378	$2,0.10^{-3}$	$1,6.10^{-4}$
404	$7,8.10^{-3}$	$6,2.10^{-4}$
425	$2,0.10^{-2}$	$1,6.10^{-3}$
430	$4,0.10^{-2}$	$3,2.10^{-3}$
223	(extrapolation)	7.10^{-9}

.../...

$C_2H_5SCH(CH_3)SC_2H_5$	
$T \text{ } ^\circ C$	$k_o = V_o / C_o$ sec^{-1}
350	$1,2 \cdot 10^{-4}$
365	$2,7 \cdot 10^{-4}$
375	$4,6 \cdot 10^{-4}$
383	$7,3 \cdot 10^{-4}$
220 (extrapolation)	$5 \cdot 10^{-8}$

En ce qui concerne la détermination de la concentration des vapeurs circulant dans le réacteur, nous avons vérifié expérimentalement que la répartition de cette concentration est gaussienne et nous avons mesuré sa valeur moyenne à l'aide d'un montage réunissant, sans intermédiaires (vannes, colonnes,...), le réacteur de pyrolyse au détecteur du chromatographe.

Cette vapeur moyenne de la concentration correspond assez bien à celle calculée à partir de la dilution de la vapeur causée par la durée de volatilisation.

5 - Influence de la température

Les constantes de vitesse de la réaction de décomposition évaluées à plusieurs températures, permettent de définir les différents coefficients de l'expression d'Arrhénius (fig. 6).

On aurait :

Dithia 3,6 octane	$k_o = 3 \cdot 10^{11} \exp.(-43,5/RT) (\text{mole.l}^{-1})^{-1/2}$
Dithia 4,8 undécane	$k_o = 2 \cdot 10^{11} \exp.(-45/RT) //$
Méthyl-4-dithia 3,5 heptane	$k_o = 4,5 \cdot 10^{11} \exp.(-44/RT) (\text{sec}^{-1})$

influence de la température

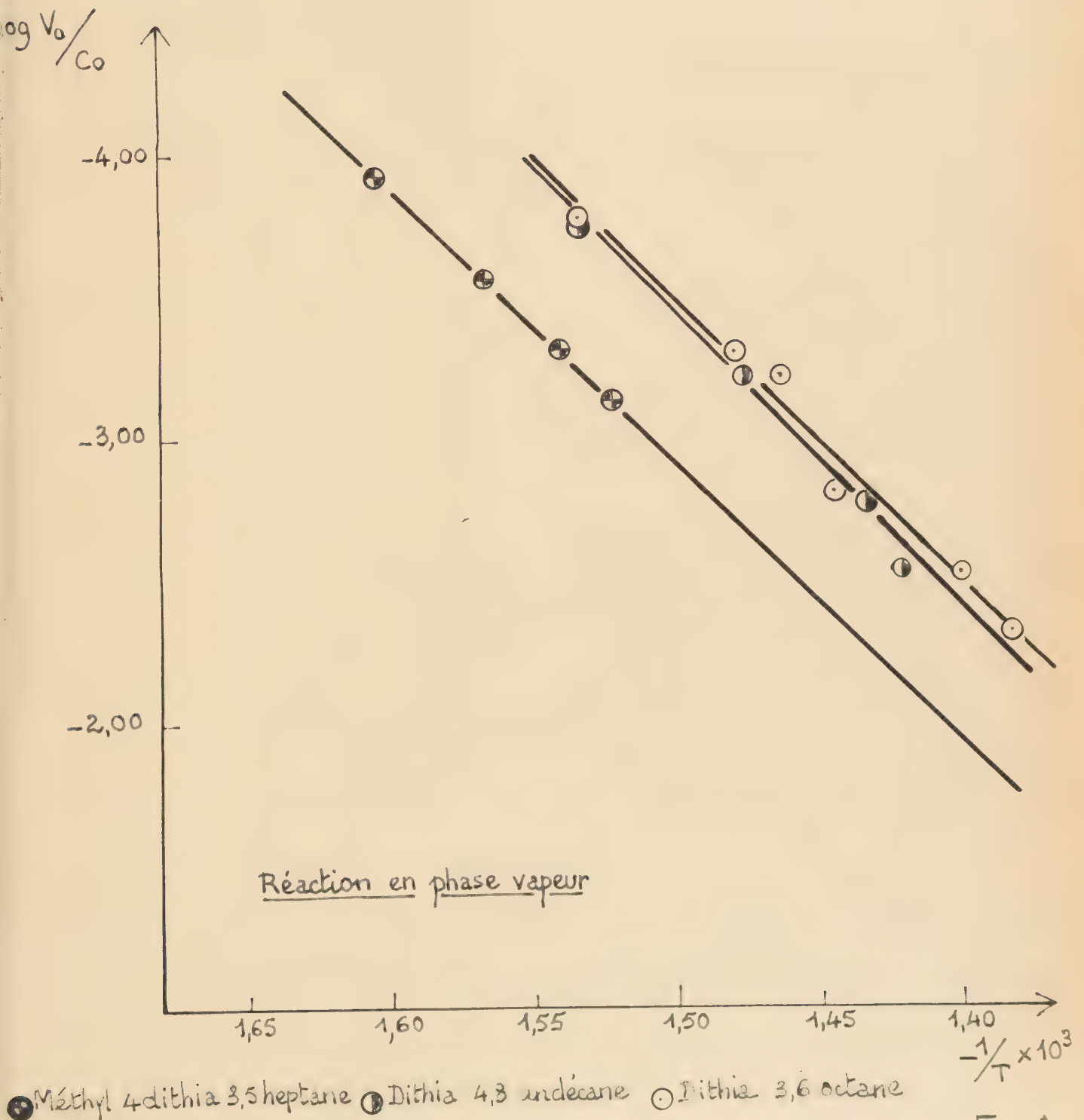


Fig 6

B - REACTIONS DE DECOMPOSITION EN PHASE LIQUIDE CONCENTREE

(Dithia 3,6 octane, Méthyl-4-dithia 3,5 heptane, trithia 3, 6, 9 undécane)

Ces réactions ont été étudiées en tubes scellés ; par suite, la détermination des vitesses est peu précise car on ne peut éviter, même avec trempe rapide à -10°C - 0°C , l'existence des réactions inverses rapides après pyrolyse.

1 - Dithia 3,6 octane, Méthyl-4-dithia 3,5 heptane

($C_0 \approx 5,8 \text{ mole. l}^{-1}$)

Les principaux produits de la réaction sont encore l'Ethylmercaptan et le sulfure d'Ethylvinyle ; nous n'avons pas déterminé l'ordre de la réaction en fonction des concentrations initiales mais sa valeur semble voisine de l'unité.

Les constantes de vitesse déterminées entre 180°C et 280°C sont plus grandes que celles (rapportées à ordre égal) mesurées en phase vapeur et extrapolées aux mêmes températures, mais sont de même grandeur si on admet pour la concentration un effet d'ordre 1,5.

L'énergie d'activation apparente de la réaction en phase liquide est plus faible que celle de la réaction en phase vapeur (Dithia-3,6 octane : $E_A \approx 35 \text{ kcal. mole}^{-1}$; Méthyl-4-dithia 3,5 heptane : $E_A \approx 25 \text{ kcal. mole}^{-1}$).

2 - Trithia 3, 6, 9 undécane ($C_0 \approx 4,15 \text{ mole. l}^{-1}$)

Entre 200 et 250°C , on peut constater (tableau 10) que les constantes de vitesse de cet oligomère sont environ 100 fois plus grandes que celles de l'oligomère inférieur (Dithia-3,6-octane).

TABLEAU 10
CONSTANTES DE VITESSE INITIALES DE DECOMPOSITION DES
THIAOLIGOMERES (Phase liquide)

$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5$		$C_2H_5SCH(CH_3)SC_2H_5$		$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_4SC_2H_5$	
To (°C)	k_0 sec. ⁻¹	To (°C)	k_0 sec. ⁻¹	To (°C)	k_0 sec. ⁻¹
223	$1,4 \cdot 10^{-7}$	180	$5,5 \cdot 10^{-7}$	223	$1,6 \cdot 10^{-5}$
239	$2,3 \cdot 10^{-7}$	200	$1,4 \cdot 10^{-6}$	238	$3,4 \cdot 10^{-5}$
290	$4,0 \cdot 10^{-5}$	220	$4,1 \cdot 10^{-6}$	254	$7,2 \cdot 10^{-5}$
300	$7,4 \cdot 10^{-5}$	230	$5,0 \cdot 10^{-6}$	-	-
312	$1,7 \cdot 10^{-4}$	270	$3,2 \cdot 10^{-5}$	-	-
Valeurs extrapolées à partir des mesures en phase vapeur					
223	$1,5 \cdot 10^{-8}$	220	$5 \cdot 10^{-5}$		

L'énergie d'activation globale de la réaction paraît faible ($E_A \approx 30$ Kcal. mole⁻¹).

La formation d'un état transitoire cyclique a été envisagée pour expliquer les grandes différences de vitesse observées ; dans cet esprit, la formation de Dithiane 1-4 a été recherchée mais nous n'avons pu la mettre en évidence.

C - REACTIONS INVERSES DE RECOMBINAISON EN PHASE LIQUIDE

Nous avons réalisé un certain nombre d'essais de condensation du sulfure d'éthylvinyle et d'éthylmercaptan afin d'apprécier la vitesse des réactions de recombinaison des produits de cassure des thiaoligomères. Nous avons essayé d'étudier séparément les réactions ioniques (produits de MARKOVNIKOV) et radicalaires. Les essais sont effectués en tubes scellés :

.../...

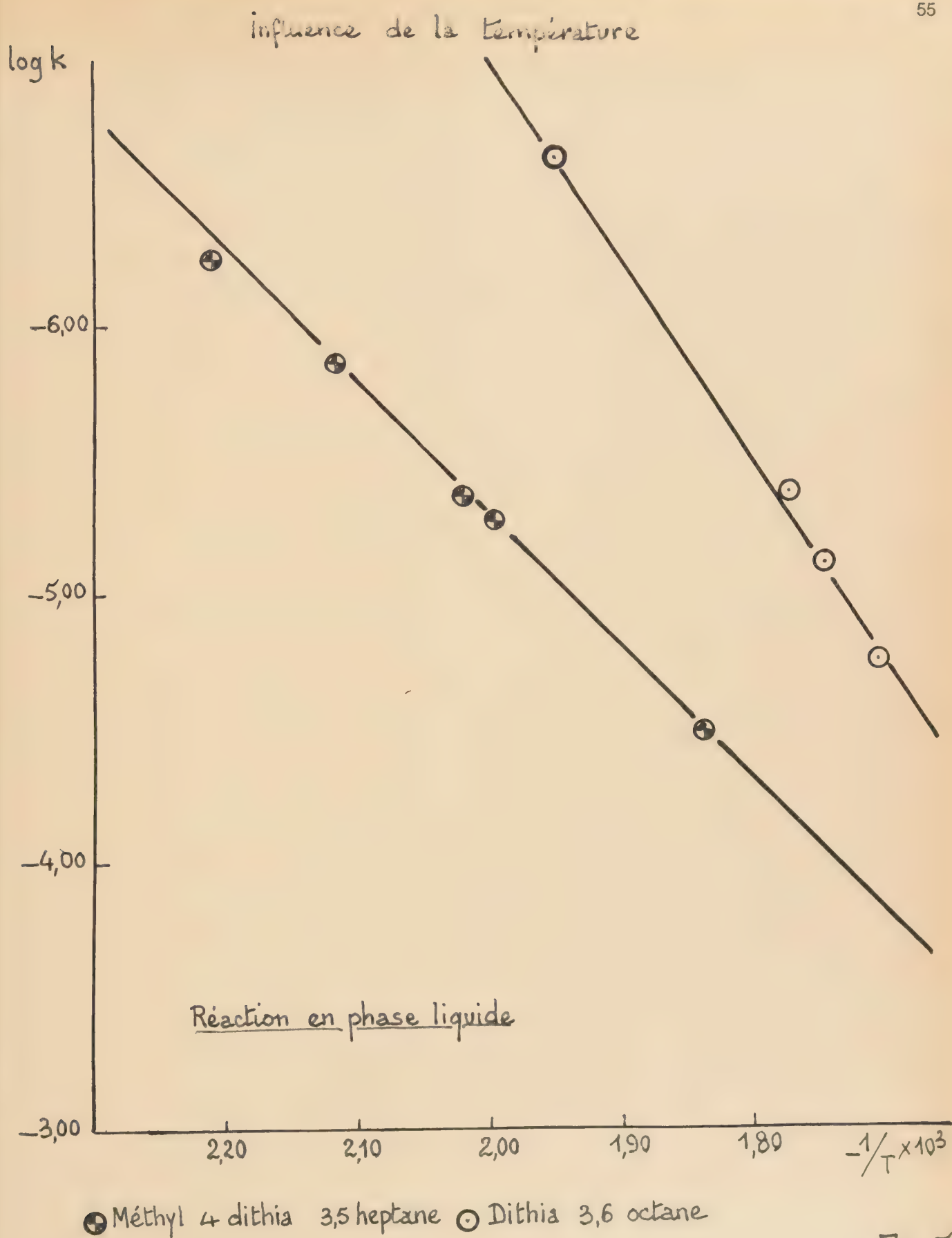


Fig 7

1 - Réaction de recombinaison sans inhibiteur radicalaire

Le produit de la réaction est le Dithia 3,6 octane (99%), ce qui indiquerait une longueur de chaîne cinétique de l'ordre de 100.



La réaction est du deuxième ordre par rapport aux concentrations des différents réactifs et le tableau 11 rapporte les valeurs des constantes de vitesse obtenues à plusieurs températures en $\text{l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}$.

TABLEAU 11

REACTION D'ADDITION DU SULFURE D'ETHYLVINYLE ET DE L'ETHYLMERCAPTAN

(sans inhibiteur radicalaire)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})_0 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH} = \text{CH}_2)_0 = 4,3 \text{ mole. l}^{-1}$ - solvant : toluène

Température °C	$1/T \times 10^3$ (°K)	Constante de vitesse initiale ($\text{l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$)
0	3,663	$3,2 \cdot 10^{-6}$
10	3,534	$1,0 \cdot 10^{-3}$
18	3,436	$1,9 \cdot 10^{-3}$
24	3,367	$3,2 \cdot 10^{-3}$
31	3,289	$5,4 \cdot 10^{-3}$

Ces valeurs reportées sur un diagramme d'Arrhénius (fig.8) permettent d'évaluer l'énergie d'activation

$E_A = 13,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ et le facteur de fréquence

$A \approx 3 \cdot 10^7 \text{ (l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1}\text{)}$

.../...

RÉACTIONS INVERSES DE RECOMBINAISON.

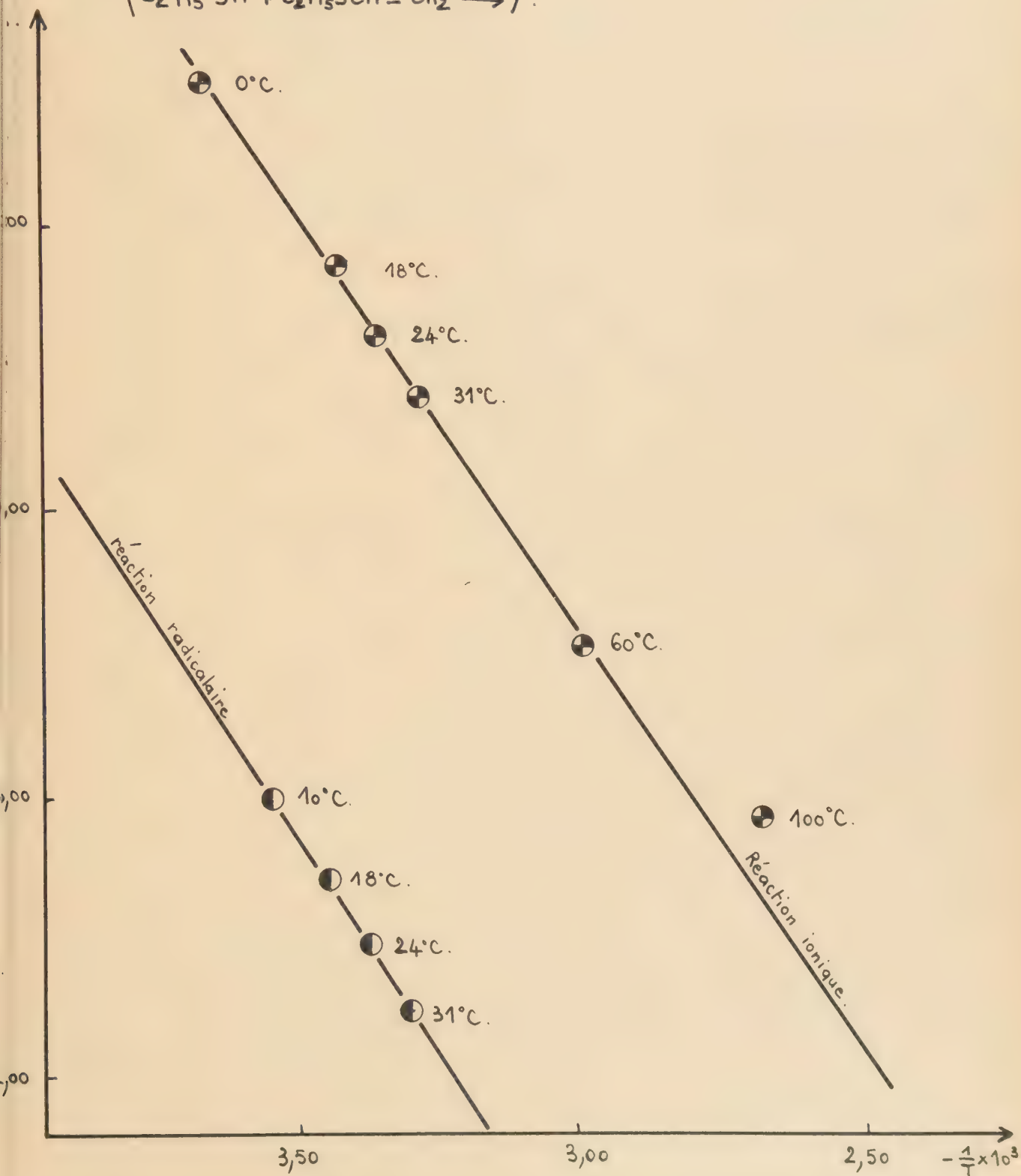
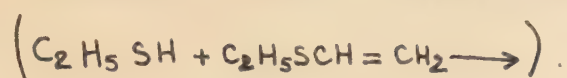


Fig. 8.

2 - Réaction de recombinaison avec inhibiteur radicalaire

La réaction est faite en présence de 0,1 atome de soufre par mole d'éthanethiol. Dans ces conditions, le principal produit est le Méthyl-4-dithia-3,5-heptane (96,5%).



L'énergie globale d'activation de la réaction inhibée est très peu différente de celle de la réaction radicalaire $E_A = 13,5 \text{ Kcal.mole}^{-1}$. Le facteur de fréquence A serait de $1,5 \cdot 10^5 \text{ l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ (fig. 8).

TABLEAU 12

REACTION D'ADDITION DU SULFURE D'ETHYLVINYLE ET DE
L'ETHYLMERCAPTAN (réaction inhibée)

$$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SH})_0 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH} = \text{CH}_2)_0 = 4,3 \text{ mole.l}^{-1}.$$

solvant = toluène

Température °C	$1/T \times 10^{-3}$ (°K)	Constante de vitesse $\text{l.mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
18	3,436	$1,4 \cdot 10^{-5}$
24	3,367	$2,5 \cdot 10^{-5}$
31	3,289	$4,0 \cdot 10^{-5}$
60	3,003	$29 \cdot 10^{-5}$
100	2,681	$110 \cdot 10^{-5}$

D - INTERPRETATION ET DISCUSSION

La décomposition thermique du Dithia 3,6 octane, du Méthyl-4-dithia-3,5-heptane et du Dithia 4,8 undécane résulte principalement de réactions radicalaires.

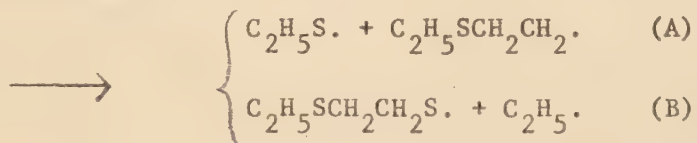
.../...

Les différents processus probables d'amorçage, de propagation et de terminaison des chaînes sont présentés ci-dessous :

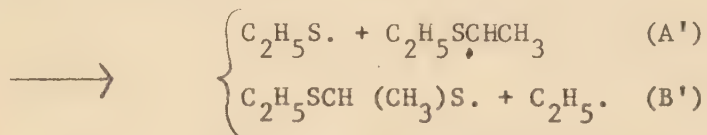
1 - Processus d'amorçage

Les chaînes sont amorcées par des processus monomoléculaires de rupture des liaisons carbone-soufre ($D(C-S) \approx 65-70 \text{ Kcal. mole}^{-1}$ (réf.1)) Deux types de rupture sont possibles (avec les réactions inverses de terminaison) :

- Dithia 3,6 octane :



- Méthyl-4-dithia 3,5 heptane :



Il faut remarquer que le radical hydrocarboné $C_2H_5SCHCH_3\cdot$ (A') doit être plus stable que le radical correspondant (A) pour le Dithia 3,6 octane ; en conséquence, sa formation par transfert sera facilitée.

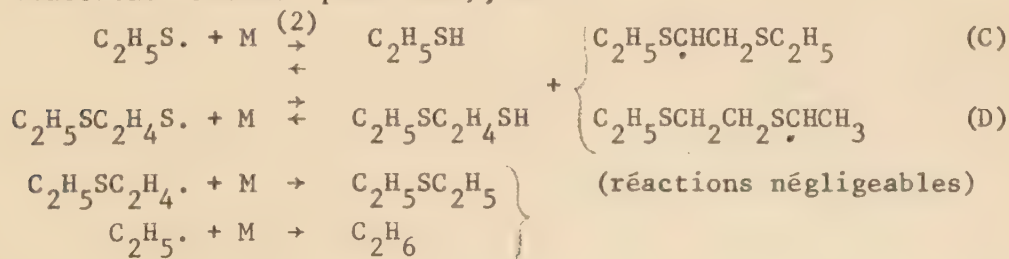
2 - Processus de propagation

La réaction de propagation envisagée s'effectue en deux étapes.

1er stade :

Au cours de ce stade, les deux espèces de radicaux porteurs de chaîne subissent une réaction de transfert conduisant à la formation de deux nouveaux radicaux libres qui se décomposent monomoléculairement.

Dithia 3,6 octane (M). Au cours de l'étape suivante (on signale des réactions inverses possibles), on a :

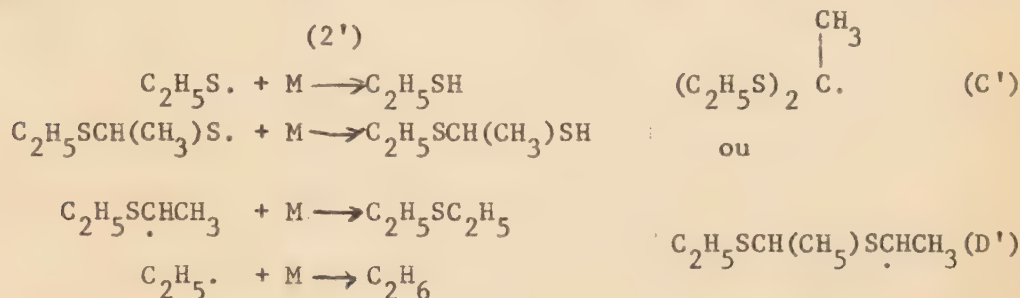


.../...

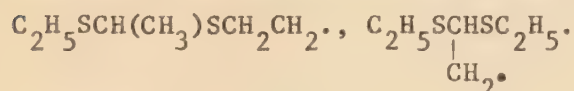
On peut envisager une troisième espèce de radical libre :
 $(C_2H_5SC_2H_4SCH_2CH_2\cdot)$ mais sa formation est plus improbable.

Méthyl-4-dithia 3,5 heptane (M)

Dans ce cas, la réaction d'initiation selon (A') a une plus grande probabilité de se faire et les réactions de transfert sont les suivantes :



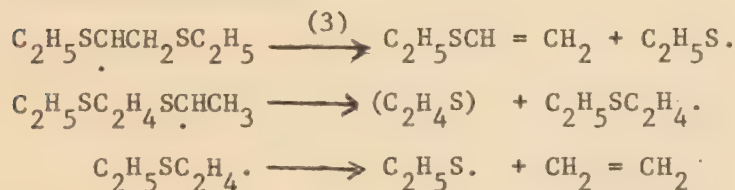
La probabilité de formation des radicaux (C') et (D') est évidemment beaucoup plus grande que celle des formes radicalaires suivantes :



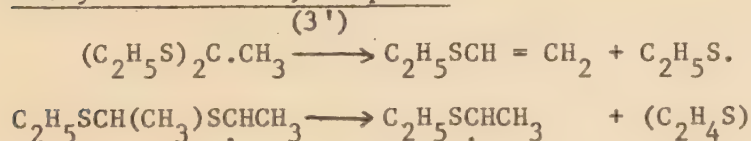
2e stade :

Les radicaux libres (C) et (D) formés par transfert se décomposent unimoléculairement selon :

Dithia 3,6 octane



Méthyl 4 dithia 3,5 heptane



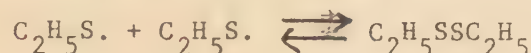
On voit donc que le maillon cinétique de la réaction de décomposition est constitué par les réactions (2) (2') et (3) (3'), ces dernières régénérant le radical porteur de chaîne éthylthiyle ($C_2H_5S\cdot$).

.../...

Le composé (C_2H_4S) peut représenter le thioacétaldéhyde, le vinylthiol ou l'épisulfure : il semble qu'il se décompose en bonne partie en éthylène (et en soufre non récupéré).

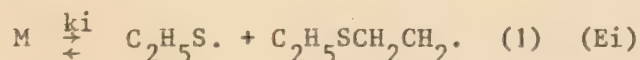
3 - Processus de terminaison

Les réactions de terminaison sont évidemment très nombreuses, citons les plus fréquentes. Celles qui peuvent être réversibles (initiation) sont signalées.

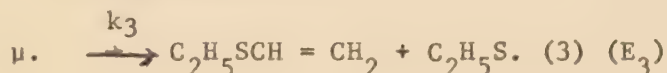
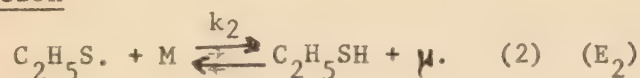


En tenant compte des compositions molaires des produits de pyrolyse, le schéma réactionnel peut donc être représenté de la façon suivante : (Dithia 3,6 octane, dithia 4,8 undécane).

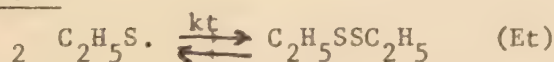
Amorçage



Propagation



Terminaison



Nous admettons que la réaction monomoléculaire (3) est relativement rapide dans ces conditions, et l'énergie d'activation globale de la réaction est :

$$E_A = E_2 + E_i/2 - E_t/2$$

.../...

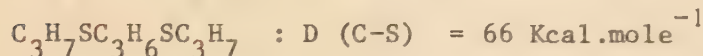
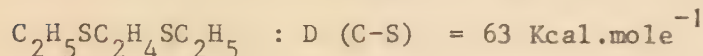
La valeur de E_A , déduite de nos expériences, est égale à :

Dithia 3,6 Octane : 43,5 Kcal/mole

Méthyl-4-dithia 3,5 heptane : 44 Kcal/mole

Dithia 4,8 Undécane : 45 Kcal/mole.

Nous avons évalué l'énergie d'activation E_2 à : 12 Kcal. mole⁻¹ d'après certains résultats donnés dans la littérature (32, 33) et E_3 à 16 Kcal. mole⁻¹ ; si l'on admet que E_t est voisin de zéro les énergies de liaison carbone-soufre, égales à E_1 sont donc, pour les composés suivants :



L'ordre initial de la réaction de décomposition du Méthyl-4-dithia 3,5-heptane, étant voisin de l'unité, l'énergie d'activation globale de la réaction s'exprime :

$$E_A = \frac{E_1 + E_2 + E_3 - E_t}{2}$$

Dans ces conditions, l'énergie de liaison carbone-soufre est :



La détermination de cette grandeur est encore plus approchée que celles des énergies de liaison précédentes car la réactivité des radicaux libres formés dans les réactions (2) et (3) doit être modifiée fortement par la présence d'un groupement méthyle latéral. Par suite, les valeurs des énergies d'activation (E_2) et (E_3) sont très approximatives.

Ces valeurs paraissent un peu faibles comparées à celles généralement données pour les thioéthers (réf. & : 65 à 70) mais l'effet de l'atome de soufre voisin peut en être responsable.

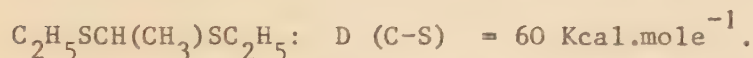
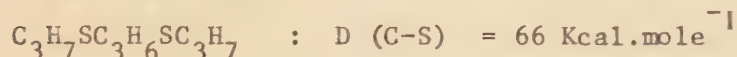
E - CONCLUSION

L'étude des réactions thermiques des thiaoligomères Dithia 3,6 octane, Méthyl-4-dithia 3,5 heptane et Dithia 4,8 undécane met en évidence le caractère radicalaire de ces réactions ainsi que l'existence de réactions inverses rapides.

.../...

En phase vapeur, la réaction de décomposition du dithia 3,6 octane aurait un ordre initial compris entre 1,3 et 1,5, valeur qui correspondrait bien au mécanisme en chaînes proposé, tandis que l'ordre de la réaction thermique du Méthyl-4-dithia 3,5 heptane serait voisin de 1.

Dans ces conditions, les énergies de liaison Carbone-Soufre de ces thioéthers seraient respectivement (à ± 2 Kcal.mole⁻¹ au mieux) :



En phase liquide concentrée, le mécanisme de la réaction semble différent; les constantes de vitesses de réaction sont plus grandes que celles mesurées en phase vapeur et extrapolées aux mêmes températures ; les énergies d'activation semblent plus faibles.

Il est possible de penser que la participation de réactions ioniques dans la décomposition thermique devient dans ce cas plus importante.

II - DECOMPOSITION THERMIQUE DES POLYMERES D'EPISULFURES

Le comportement thermique des polymères d'épisulfures a été très peu décrit. L'énergie des liaisons carbone-soufre (réf.1) ($D(C-S) \approx 65 \text{ Kcal.mole}^{-1}$) de la chaîne macromoléculaire laissait cependant supposer que les ruptures se produiraient préférentiellement à ces liaisons. Cette étude a été entreprise dans le but de connaître les réactions mises en jeu au cours de la dégradation et notamment d'étudier leur cinétique et de voir si les coupures de chaînes se produisent selon une réaction du premier ordre ou s'il y a un effet autocatalytique dû aux produits de décomposition.

Toutes les mesures souhaitables n'ont pu être effectuées sur le polythioéthène (polysulfure d'éthylène) par suite de son insolubilité prononcée dans tous les solvants à température inférieure à 150°C .

Le polythiétanne (polythiotriméthylène) est soluble à 50°C dans un grand nombre de solvants, ce qui a permis de déterminer les variations de sa masse moléculaire au cours de la réaction de cassure thermique.

Quelques essais ont été réalisés avec d'autres polymères d'épisulfures afin de pouvoir apprécier et comparer leur stabilité thermique respective : polythiopropène (polysulfure de propylène), polythioisobutène (polysulfure d'isobutène), ou encore polythiométhylène (polythioformaldéhyde).

Les polymères, sous forme d'un film fondu de faible épaisseur, ont été chauffés dans une enceinte dans laquelle était établie une pression de 10^{-5} mm de mercure, (voir Annexe I, page 86). Les produits volatils ont été recueillis par piégeage et analysés par chromatographie en phase gazeuse (voir annexe II, page 92).

A - Etude de la volatilisation par chauffage entre 300 et 400°C

Les essais comparatifs et qualitatifs de volatilisation effectués sur les polythioéthers étudiés permettent de faire les remarques suivantes : en ce qui concerne la volatilisation, la stabilité thermique du polymère diminue sensiblement avec la présence de groupements méthyles sur la chaîne macromoléculaire, dans l'ordre polythioéthène, polythiopropène, polythioisobutène. Par contre, la stabilité thermique est fortement augmentée du polythioéthène au polythiétanne. La figure (9) présente l'allure de la variation de la volatilisation avec la température.

.../...

DE QUELQUES POLYÉTHERS

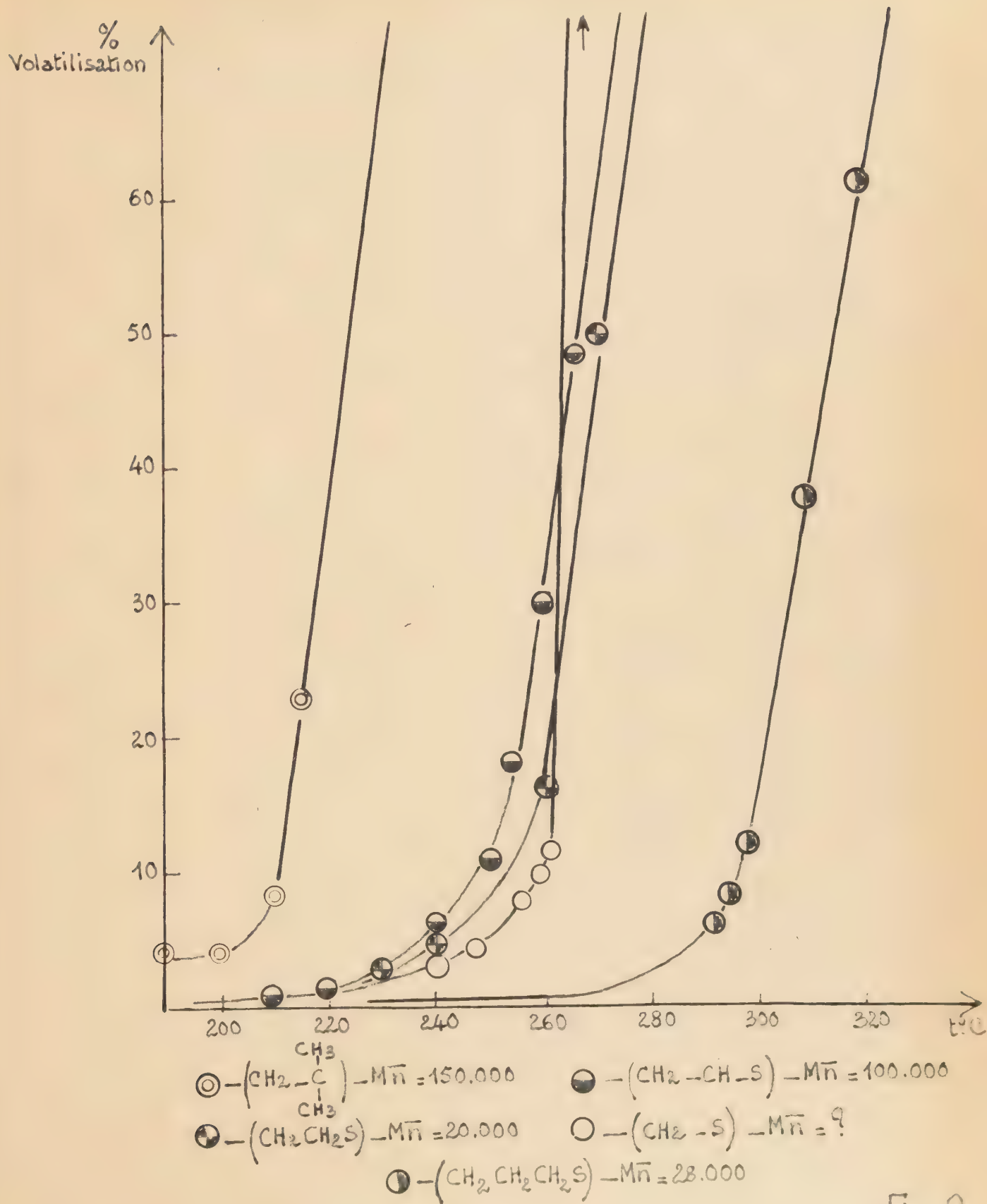


Fig. 9

Les réactions de volatilisation du polythioéthène et du polythiétanne présentent les mêmes caractéristiques ; elles évoluent avec le temps selon une loi du premier ordre et les vitesses de volatilisation varient peu avec la masse moléculaire lorsque celle-ci est supérieure à 10.000-20.000 (fig. 10).

La figure (11) traduit les variations du logarithme de la fraction non volatilisée en fonction du temps, à plusieurs températures pour le polythiétanne. Les constantes de vitesse (par motif) sont calculées à partir de ces courbes et leurs valeurs sont rapportées dans le tableau (13) ; $k(o)$ est la constante de vitesse de volatilisation à l'instant initial en admettant que la réaction est encore du 1er ordre au voisinage de $t = 0$; k est la constante de vitesse de la réaction entre 10 et 60% de volatilisation.

TABLEAU 13
CONSTANTES DE VITESSE DE VOLATILISATION

Echantillon	t °C	$k(o)_6 \times 10^6$ (sec ⁻¹)	$k(v)_6 \times 10^6$ (sec ⁻¹)	Echantillon	t °C	$k(o)_6 \times 10^6$ (sec ⁻¹)	$k(v)_6 \times 10^6$ (sec ⁻¹)
Polythiétanne ($\bar{M}_n = 28.000$) P.T. 36	319	45,7	344,0	Polythioéthène ($\bar{M}_n = 20.000$) PSE 40	270	65,7	294,0
	309	26,2	156,0		260	38,2	139,5
	298	16,7	63,5		240	12,8	23,0
	294,5	11,7	41,0	Polythioéthène ($\bar{M}_n = 5.000$) PSE 26	258	37,2	202,0
	291,5	9,9	25,0		250	24,6	120,0
Polythiétanne ($\bar{M}_n = 7.000$) P.T. 30	298	39,3	64,0		243	16,3	43,5
	294	27,8	41,5		238	13,1	33,5
	280	15,9	18,5		233	9,6	15,0

De la variation des constantes de vitesses de réaction $k(o)$ avec la température, nous déduisons les énergies d'activation suivantes :

.../...

EN FONCTION DU NOMBRE D'EXTRÉMITÉS

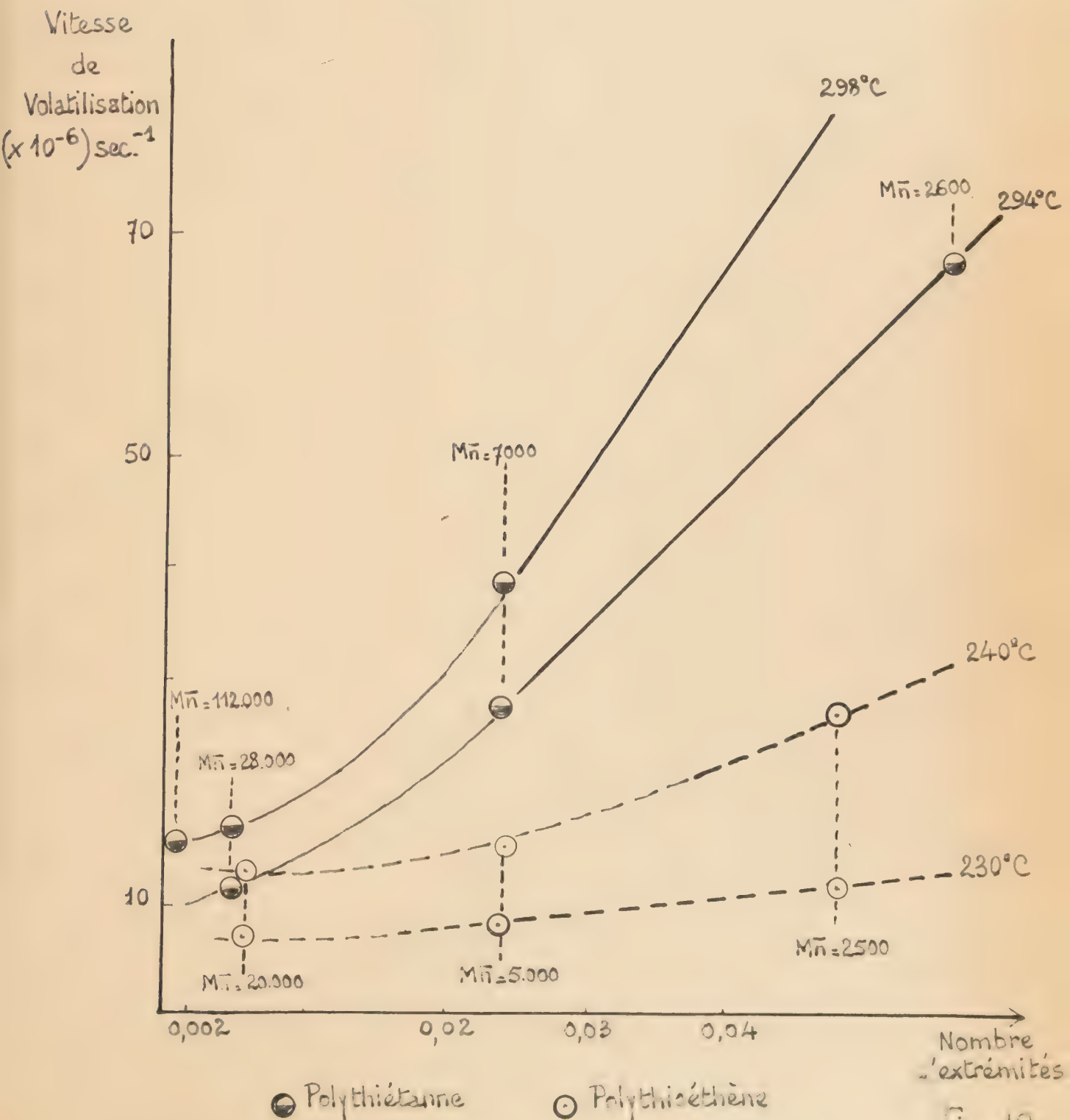


Fig. 10

VOLATILISATION $\left(c = \frac{m_1}{m_0}\right)$

68

DU POLYTHIÉTANNE : $M_n \approx 28000$

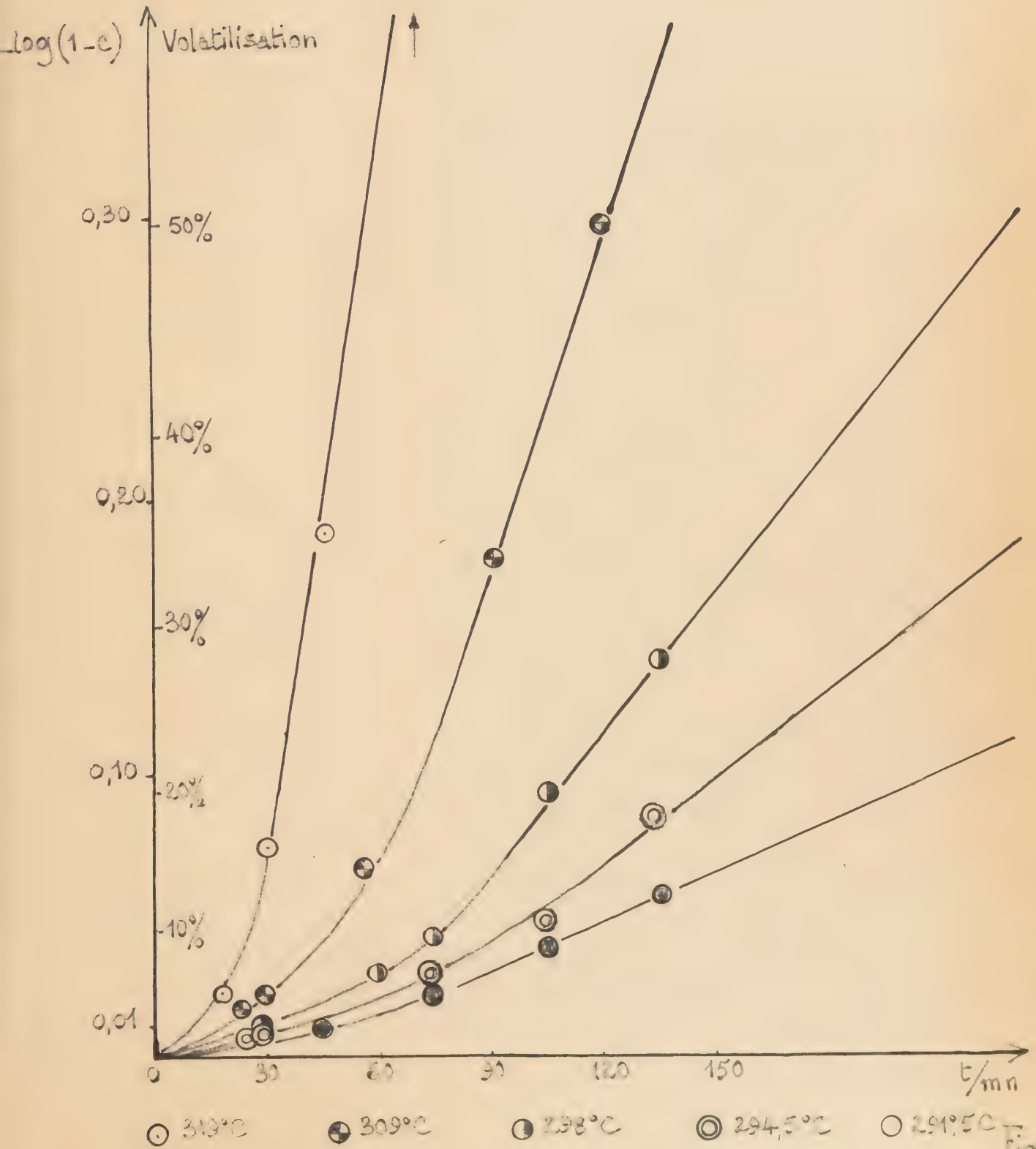


Fig 11

Polythiétanne : PT 36 - E_A : 35 Kcal.mole⁻¹
 PT 30 - E_A : 32-33 Kcal.mole⁻¹
 Polythioéthène : PSE 40 - E_A : 29 Kcal.mole⁻¹
 PSE 26 - E_A : 28,5 Kcal.mole⁻¹

Dans ces conditions, les facteurs de fréquence seraient de l'ordre de $10^7 - 10^8$ (sec.⁻¹).

D'après les variations de $k_{(v)}$ avec la température, les énergies d'activation des réactions de volatilisation du Polythiétanne et du Polythioéthène (entre 10 et 60% de volatilisation) deviennent alors :

Polythiétanne ($\bar{M}_n = 28.000$) P.T. 36 - $E_A = 54$ Kcal.mole⁻¹
 ($\bar{M}_n = 7.000$) P.T. 30 - $E_A = 55$ Kcal.mole⁻¹
 Polythioéthène PSE 40 - $E_A = 49$ Kcal.mole⁻¹
 PSE 26 - $E_A = 49$ Kcal.mole⁻¹

B - Variations de la masse moléculaire (polythiétanne)

La plupart des mesures de masses moléculaires sont effectuées par viscosimétrie dans le Dichloro-méthane à 25°C. La théorie développée par A. CHARLESBY (réf. 34) montre qu'il est possible de relier la viscosité intrinsèque (η) du polymère dégradé au temps t de pyrolyse à température constante (T) : lorsque la réaction de dégradation est constituée par des scissions désordonnées et successives, l'expression suivante peut être utilisée :

$$\log [\eta] = -\alpha \log (t + t_0) + C$$

Dans cette relation, α représente l'exposant de l'équation de MARK-HOUWINK ($[\eta] = K \bar{M}^\alpha$) ; t_0 est le temps requis pour "casser" une macromolécule de masse moléculaire infinie en des fragments de masse moléculaire ($\bar{M}_n$) identique à celle du polymère étudié.

A partir de la relation précédente, nous obtenons des familles de droites dont la pente fournit pour α la valeur 0,665. Cette valeur est en très bon accord avec celle que nous avons déterminée par des mesures de viscosité sur des échantillons de polythiétanne fractionnés ($\alpha = 0,67$). Ceci permet de supposer que les constantes K et α sont applicables à tous les stades de la

.../...

réaction de dégradation (absence de réactions de ramification, nature chimique du polymère inchangée).

La relation $[\eta] = 6,67 \cdot 10^{-4} M^{0,67}$ ($[\eta]$: dl/g) permet donc de calculer la masse moléculaire viscosimétrique moyenne ($\bar{M}_v$) du polymère dégradé.

Cependant, nous avons utilisé la relation (réf. 35) :

$$\bar{M}_v = \bar{M}_n \left[(1 + \alpha) \right]^{\frac{1}{\alpha}} = 1,84 \bar{M}_n$$

pour calculer la masse moléculaire moyenne en nombre ($\bar{M}_n$).

$\Gamma(1 + \alpha)$ est la fonction gamma de α . (Ceci revient à admettre que la distribution des masses moléculaires est identique à celle des échantillons qui ont servi à déterminer K et α , bien qu'en réalité elle soit différente).

Les constantes de vitesse de cassure sont calculées à partir des courbes donnant la variation de $\left[\log \left(1 - \frac{1}{DP_{(0)}} \right) \right]$ en fonction du temps.

Le diagramme d'Arrhénius des valeurs de $k_{s(0)}$ pour le polythiétanne (voir fig. 12) permet de déterminer les relations suivantes :

. Polythiétanne 36 ($\bar{M}_n = 28.000$) - $k = 1 \cdot 10^7 \exp(-30/RT)$ (sec^{-1})

. Polythiétanne 30 ($\bar{M}_n = 7.000$) - $k = 3 \cdot 10^7 \exp(-31/RT)$ (sec^{-1})

La figure 13 montre comment varie le nombre d'extrémités des chaînes macromoléculaires en fonction du temps. On peut constater que la concentration des extrémités dans le milieu atteint très vite une limite qui correspond à des macromolécules de masse moléculaire voisine de 1000, ceci quel que soit le nombre initial d'extrémités.

Cette limite est probablement due à l'existence de réactions inverses de recombinaison (voir chapitre I) qui viennent perturber les réactions de cassure proprement dites (augmentation de la concentration en extrémités réactives, diminution de la viscosité du milieu, augmentation de la mobilité des macromolécules).

Les résultats obtenus avec un polythioéthène (dégradation en solution) ont montré que la réaction thermique est aussi une réaction de scission désordonnée (fig. 14)

Remarque : Les figures (15) et (16) montrent la variation du rapport

.../...

Constante de vitesse k scission du polythiétanne.

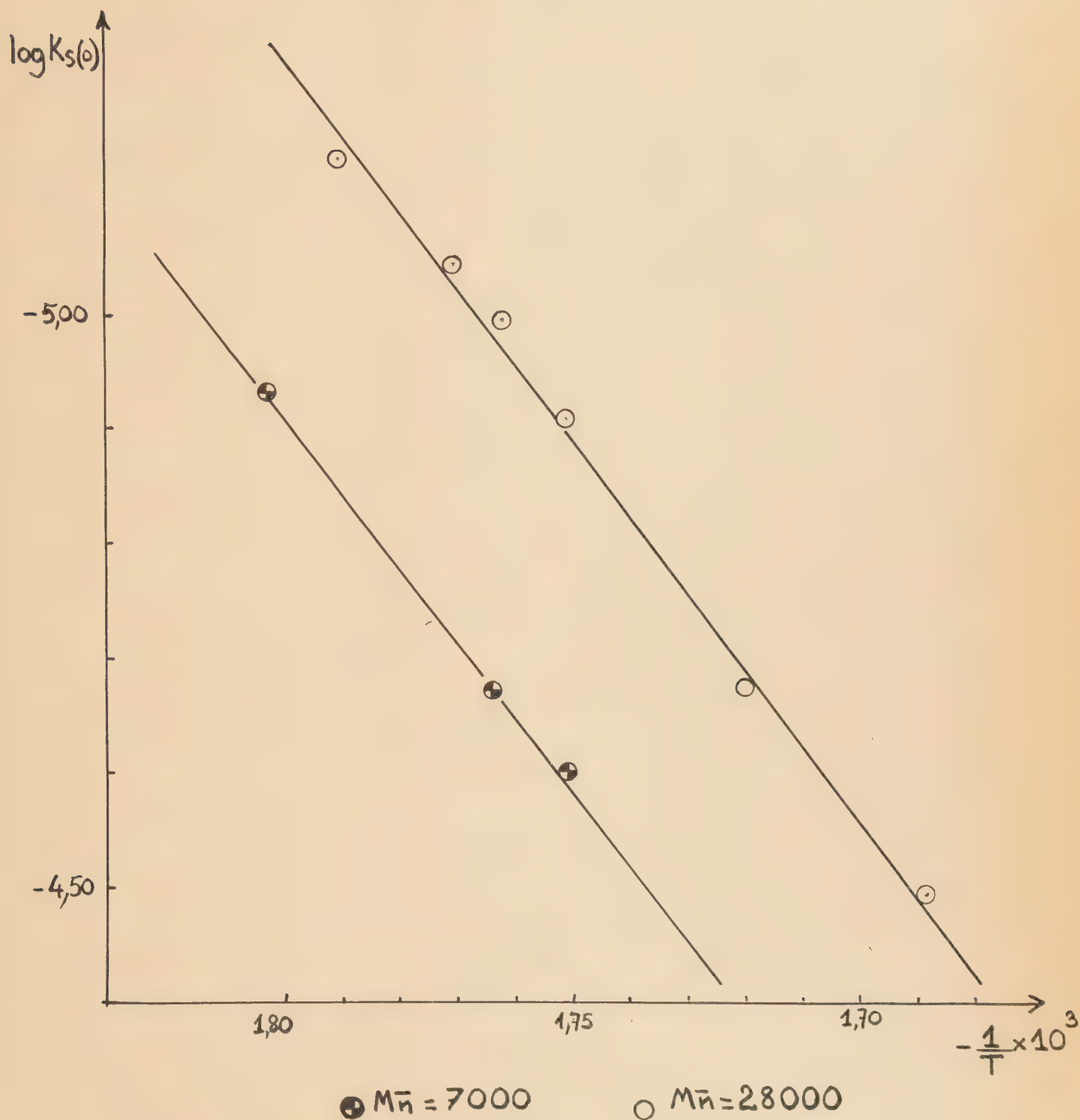


Fig.12

DU POLYTHIÉTANNE A 298°C

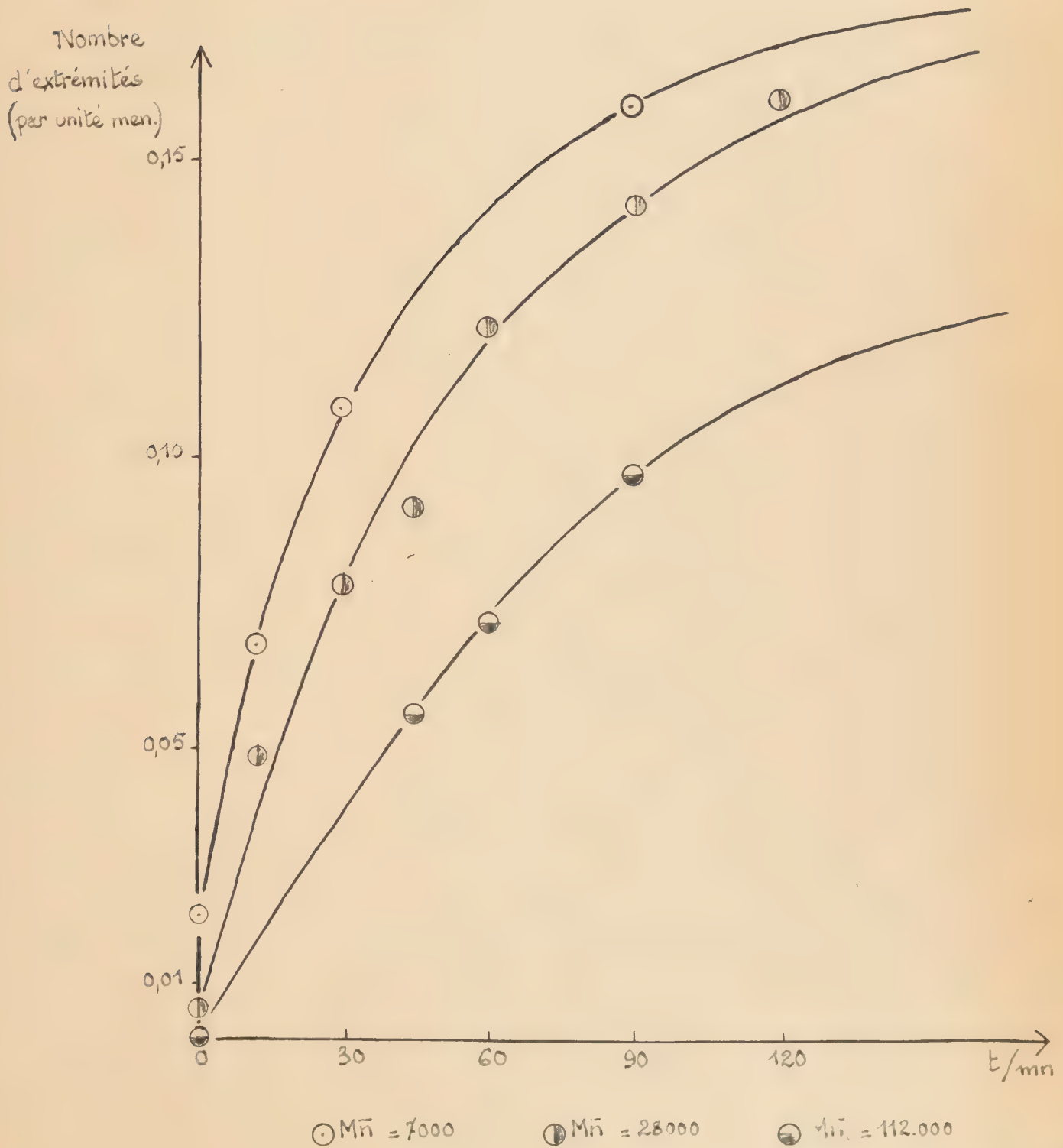


Fig. 13

VISCOSITÉ INTRINSÈQUE $[\eta]$ DU POLYTHIOÉTHÈNE

(PSE 424) DANS DIVERS SOLVANTS

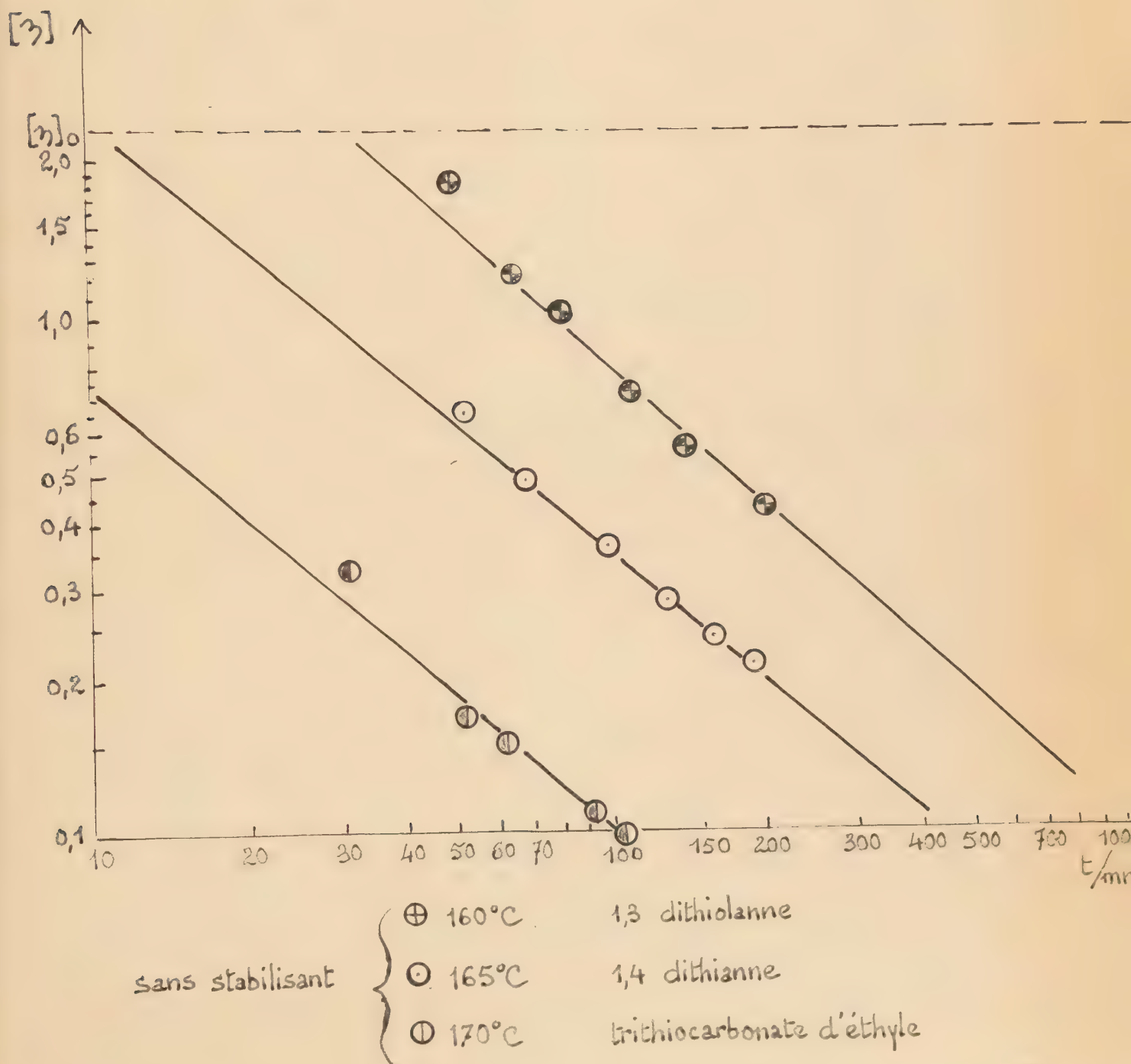


Fig. 14

Variation du rapport $\frac{\overline{DP}(t)}{\overline{DP}(0)}$ avec la volatilisation du polythiétanne

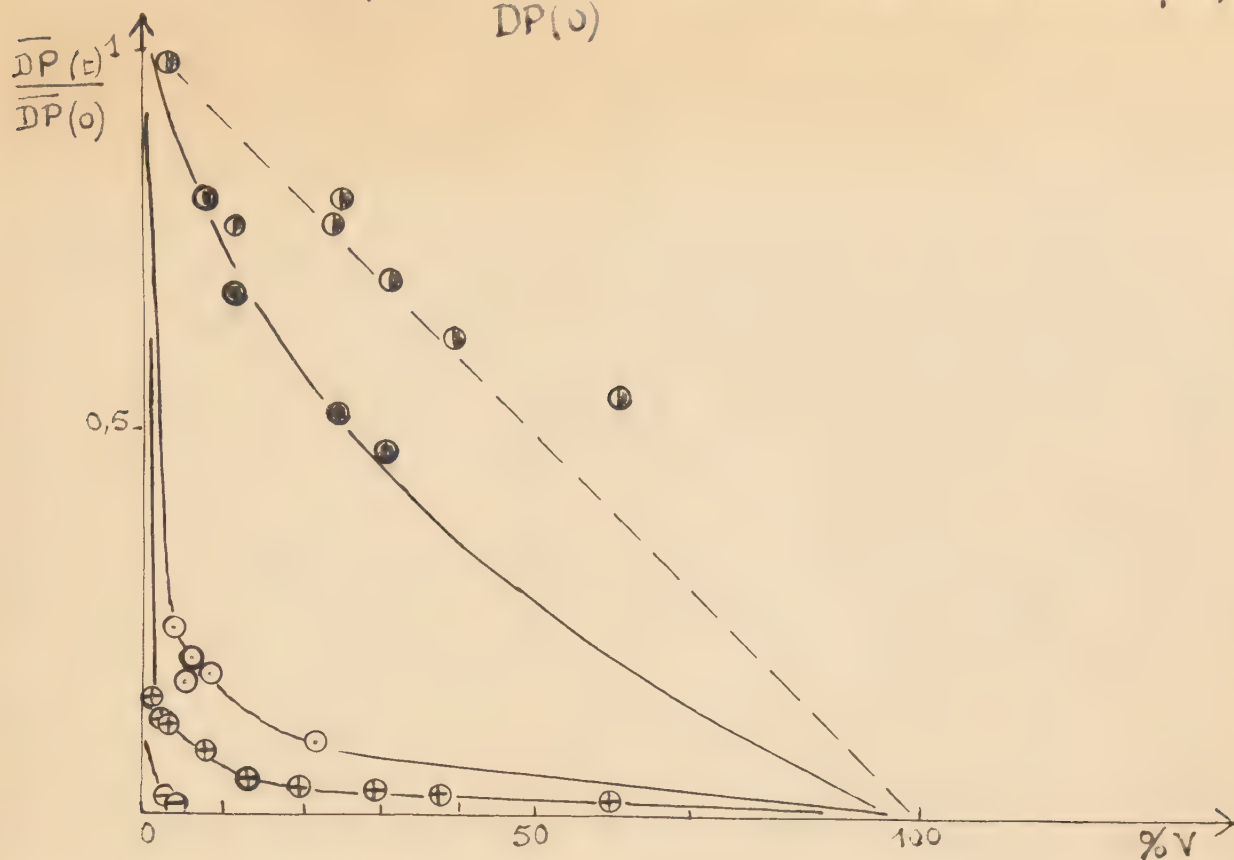
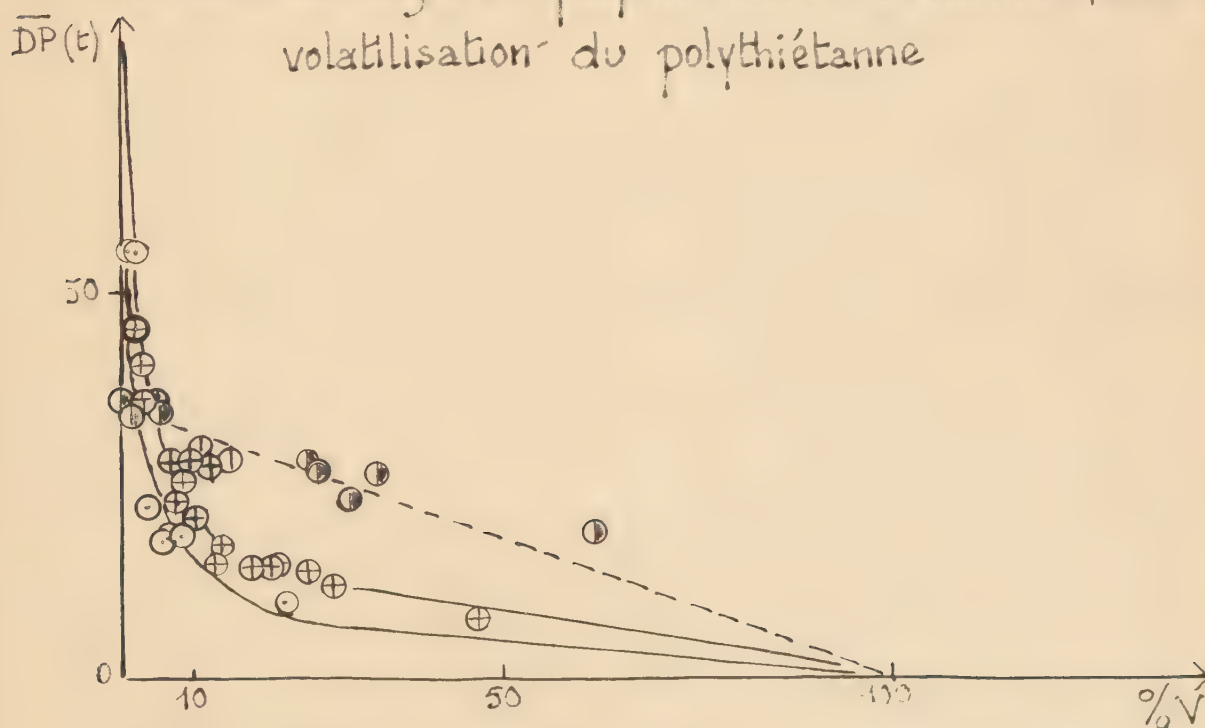


Fig 15

Variation du degré de polymérisation en nombre, avec la volatilisation du polythiétanne



$\odot (\overline{Mn})_0 = 7.000$ $\ominus (\overline{Mn})_0 = 112.000$ $\oplus (\overline{Mn})_0 = 28000$
 $\bullet (\overline{Mn})_0 = 2.700 (> 280^\circ C)$ $\oplus (\overline{Mn})_0 = 2700 (280^\circ C)$

Fig.16

$\overline{DP}_{(t)} / \overline{DP}_{(o)}$ et de $DP_{(t)}$ avec la volatilisation. Le polythiétanne de masse moléculaire 2700 semble avoir un comportement différent des autres.

C - Nature et distribution des produits volatils

L'analyse chromatographique des produits de pyrolyse volatils à + 25°C, dans les conditions expérimentales (10^{-5} mm de Hg), permet d'identifier les principaux composés (tableaux 14 et 15) présents aux taux de volatilisation allant de 0 à 50% environ :

. Polythiétanne : citons dans l'ordre décroissant des concentrations :

Disulfure de Dipropyle - Propanédithiol - n Propylthiol - Méthyl Thiiranne - Isopropylthiol - Sulfure de n.Propylallyle - Allylthiol - Thiétanne - Thioacétone - Sulfure de Dipropyle.

. Polythioéthène :

Disulfure de Diéthyle - Thioacétaldéhyde (?) - Sulfure d'Ethylvinyle - Ethylthiol - Thiiranne - Méthyl-4-dithia-3,5-Heptane.

La répartition des produits volatils permet de constater que la proportion de molécules isomères du motif récurrentiel (composés encadrés dans les tableaux 14 et 15) augmente considérablement lorsque la masse moléculaire diminue.

Enfin, une étude par spectrographie I.R., effectuée sur les résidus de pyrolyse, a mis en évidence la formation de groupements fonctionnels thiols et vinyl (ou allyl) - thioéthers lors de la réaction thermique.

La concentration de ces groupements fonctionnels croît au cours de la réaction de décomposition.

D - INTERPRETATION ET DISCUSSION

On constate que les réactions thermiques mises en jeu pour le polythiétanne et pour le polythioéthène sont très analogues dans leur nature : formation de groupements fonctionnels semblables (thiols, thioéthers allyliques ou vinyliques), abaissement rapide de la masse moléculaire au cours du temps, réaction de volatilisation du 1er ordre.

Les variations de la masse moléculaire du polythiétanne laissent supposer

.../...

PYROLYSE DU POLYTHIETANNE A 280-300°C

REPARTITION DES PRODUITS VOLATILS A + 25°C ET SOUS 10⁻⁵ mm.Hg.

* Ces composés n'ont pu être identifiés.

Composé	Pourcentage en poids (%) de la totalité des produits volatils	
	PT 36 (M _n = 28.000)	PT 11 (M _n = 2.500)
H ₂ S		
Propane + Propène		
CS ₂	0,5	3
* $\boxed{\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{S}}$	1,5	-
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CH} - \text{SH}$	3-4	} 4,5
$\boxed{\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{SH}}$	3,5	
* $\boxed{\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{SH}}$		
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{SH}$	4,5	
$\boxed{\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}}$	3	-
$\boxed{\text{CH}_3 - \text{CS} - \text{CH}_3}$	0,5	23
$\boxed{\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{S} \end{array}}$	1,5	5
	total: 18,0	total : 32,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{S} - \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	} 3	} 4
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$		
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$		
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C}_3\text{H}_7$		
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{S} - \text{C}_3\text{H}_7$	1,2	3
$\text{HS} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{SH}$	5	11
$\text{C}_3\text{H}_7 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_3\text{H}_7$	45	46
	total: 54,5	total: 64
8 produits lourds non séparés.	28	-

.../...

PYROLYSE DU POLYTHIOETHENE A 240-260°C

REPARTITION DES PRODUITS VOLATILS A + 25°C ET SOUS 10^{-5} mm.Hg

* Ce composé n'a pu être identifié.

Composé	Pourcentage en poids (%) de la totalité des produits volatils	
	PSE 26 ($\bar{M}_n = 5.000$)	PSE 41 ($\bar{M}_n = 2.000$)
H_2S Ethylène	ε	ε
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{SH}$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{SH}$ * $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{S}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ S	1,5 4 2 total : 7,5	3 0,5 27 2 total: 32,5
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{S} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{HS} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{SH}$	2 0,5 0,5 0,5 total : 3,5	4 0,5 0,5 5,5 total: 10,5
$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{SH}$ $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{SH}$ $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{S} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{S}$	89	57

que la réaction d'amorçage constituée par une cassure désordonnée des liaisons Carbone-Soufre avec formation de macroradicaux thiyles est prépondérante. Cependant, la fréquence de rupture des chaînes n'étant pas soutenue au cours de la réaction, nous avons tout d'abord suspecté la présence de points de fragilité dans la chaîne macromoléculaire. Cette hypothèse, d'ailleurs, semblait appuyée par les écarts observés dans les vitesses, entre 200 et 280°C, des molécules modèles Dithia 3,6 octane, Dithia 4,8 undécane et des polymères polythioéthène, polythiétanne (voir Chapitre I) et reportées fig. 17.

La recherche, par spectroscopie I.R., des liaisons fragiles préexistantes dans le polymère, liaisons du type thioacétal, disulfure ou encore thiol latéral n'a pu vraiment aboutir car, si la spectroscopie I.R. montre que certains groupements comme les groupes méthyles latéraux sont formés au cours de la réaction thermique, il n'a pas été possible de démontrer leur existence préalable.

Cependant, nous avons entrepris ultérieurement l'étude cinétique de la réaction de décomposition thermique du Trithia 3,6,9 undécane et, celle-ci a permis de montrer que les fréquences de rupture des liaisons carbone-soufre sont de grandeurs voisines, que la vitesse de scission des polymères est bien représentative de la solidité du motif récurrentiel.

TABEAU 16
CONSTANTES DE VITESSE RELATIVES DU POLYTHIOETHENE
ET DE SES OLIGOMERES (Phase liquide)

Composé	223°C K_R	260°C K_R
$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5$	1	1
$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_4SC_2H_5$	57	7
$C_2H_5S - (C_2H_4S)_n C_2H_5$	38	6,6

.../...

$$K_r = \frac{k \text{ composé}}{k C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5} \quad \text{et } n = 83 \text{ environ.}$$

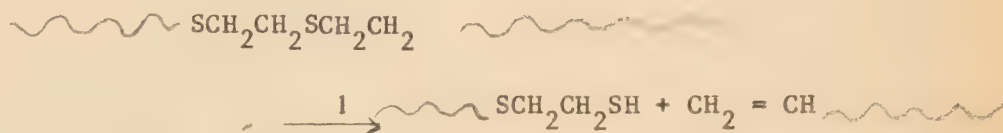
k : constantes de vitesse (sec^{-1}) rapportées au motif récurrentiel. Thioéthène: $\{ C_2H_4S \}$

La figure 17 permet de comparer les fréquences de rupture de liaisons (oligomères et polymères).

L'hypothèse de la présence de liaisons fragiles dans les macromolécules ne permet donc pas d'expliquer l'ensemble de ces résultats et l'explication de l'amortissement de la vitesse de scission par le jeu de certaines réactions de recombinaison semble satisfaisante puisque ces recombinaisons se font avec une vitesse élevée pour les oligomères (voir Chapitre I).

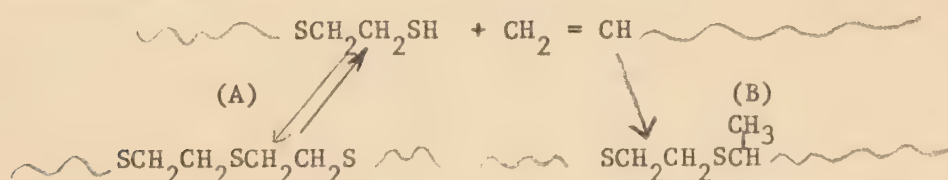
Les scissions de chaînes entraînent tout d'abord une accumulation des fonctions thiols et thioéthers allyliques (ou vinyliques) :

rupture :



A mesure que l'avancement de la réaction de décomposition devient important, un certain nombre de fonctions thioacétal plus fragiles thermiquement (voir Chapitre I) sont créées par le jeu des recombinaisons qui tendent à limiter l'abaissement de la masse moléculaire :

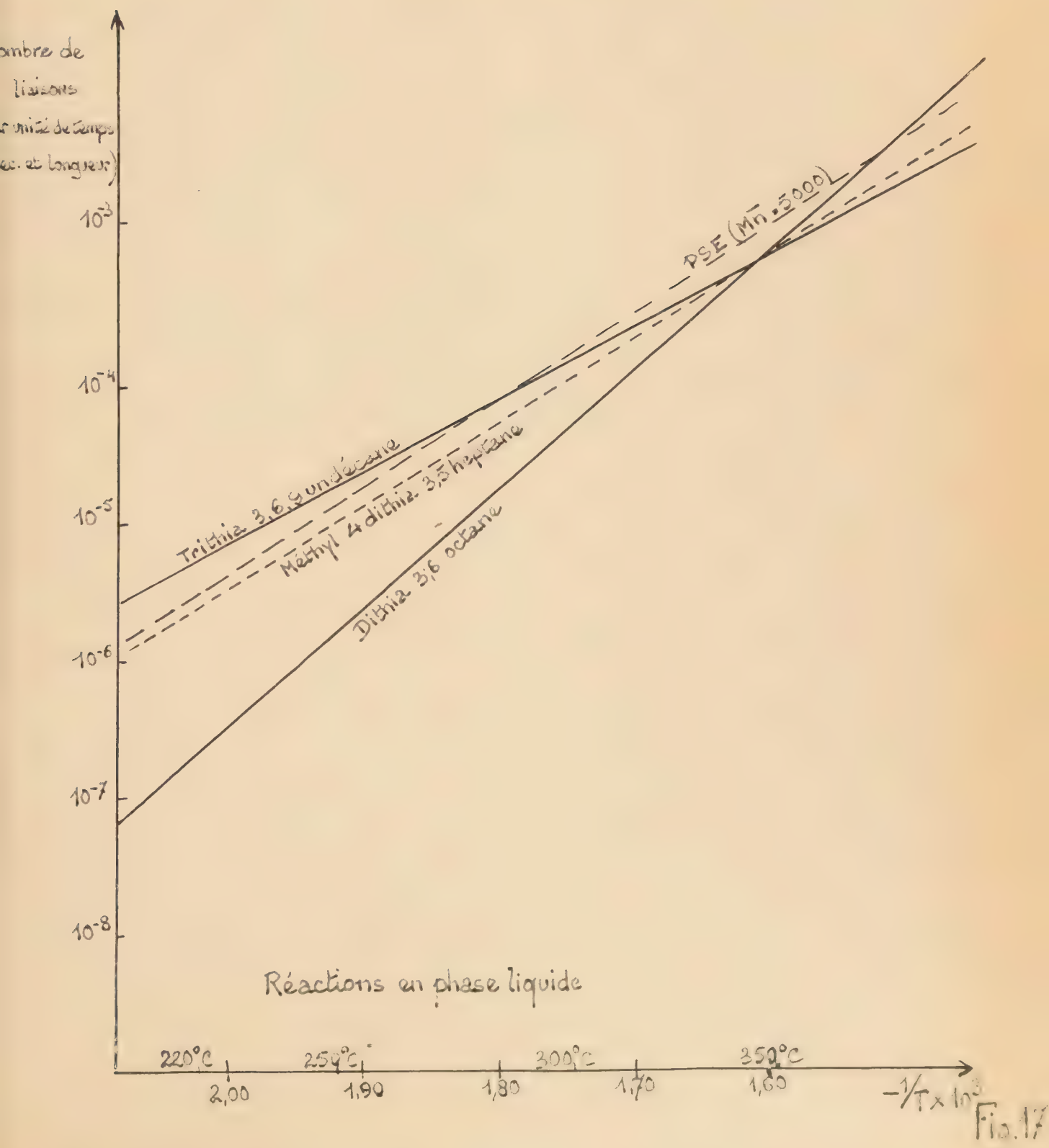
recombinaison :



Toutefois, la vitesse de réaction (A) (réaction radicalaire) est beaucoup plus grande que celle de la réaction ionique (B) (facteur voisin de 100), ce qui limite fortement la formation de liaisons fragiles thioacétal.

.../...

SUR LE NOMBRE DE LIAISONS BRISÉES



Remarquons que l'accumulation de fonctions thiol au sein du polymère liquide a aussi une influence sur la réaction thermique : nous avons montré que les fonctions thiol terminales ont un effet accélérateur (voir chapitre I) sur la vitesse de décomposition. Il se peut que la longueur, de chaîne cinétique de la réaction de scission soit modifiée par réaction de certains radicaux avec les thiols.

Il semble cependant que le comportement des polymères de très faible masse moléculaire ($M_n = 2.000$) soit différent et que la tendance au dégrafage devienne importante (fig. 15) ; en effet, l'abaissement de la masse moléculaire est notablement diminuée tandis que la proportion de molécules isomères du thiétanne et du thiirane est considérablement augmentée.

Le tableau 17 permet de comparer la stabilité thermique d'un certain nombre de polythioéthers. Les énergies d'activation des réactions de dégradation ainsi que les températures de demi-vie (température à laquelle disparaît 50% du polymère en 45 mn) sont indiquées. Le pourcentage de monomère dans les produits volatils est également donné.

TABLEAU 17

COMPARAISON DES STABILITES THERMIQUES DE DIFFERENTS POLYMERES

Polymère	Zone de pyrolyse °C	T ₀ de demi vie (x)	E _A Kcal mole ⁻¹	% mono-mères et iso-mères	Réf.
Polyéthylène	390-440	406	55-60	0,03	36-37
Poly(oxyde d'éthylène)	320-360	345	46 (a)	3,9	38
Polythioéthène (20.000)	220-280	270	29 (a) 49 (a)	6	-
Polythiétanne (28.000)	280-320	320	31 (b) 35 (a) 54 (a)	10	-
Poly(sulfure d'Isobutène) (150.000)	190-240	230	-	-	-
Poly(sulfure de propylène) - amorphe (100.000) - cristallin (?)	220-270	270 260	-	-	-
Polythioacétone * (20.000)	100-145	100-145	27 (a)	-	7
Polythiométhylène	220-270	260	-	-	-

* Etude de dégradation effectuée sous atmosphère d'Argon ; les autres polymères ont été étudiés sous 10^{-5} mm de mercure.

(a) Energie d'activation de la réaction de dégradation obtenue par volatilisation

(b) Energie d'activation de la réaction de dégradation obtenue par mesure de la variation des masses moléculaires.

Remarques :

- Polythiométhylène : préparé par polymérisation en masse à 200°C par l'acide méthylbenzènesulfonique.

Les autres polymères d'épisulfures ont été préparés au Laboratoire de chimie macromoléculaire de M. le Professeur P. SIGWALT.

.../...

- polysulfure d'isobutène : préparé anioniquement dans le T.H.F. à l'aide du Naphthalène Sodium comme amorceur (Mlle S. BOILEAU)
- polysulfure de propylène amorphe : préparé anioniquement dans le T.H.F. à l'aide du Naphthalène Sodium comme amorceur (Mlle S. BOILEAU)
- polysulfure de propylène cristallin : préparé à partir du sulfure de propylène levogyre par le D-tartrate de cadmium (M. N. SPASSKY, échantillon SP DTC9)

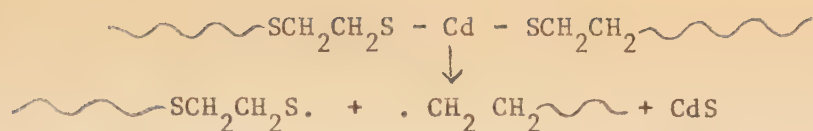
Nous pouvons conclure que les réactions de décomposition thermique des polymères du thiétanne et du thiirane comportent :

- une réaction principale de scission désordonnée des chaînes macromoléculaires, qui entraîne une décroissance rapide de la masse moléculaire,
- des réactions de transfert qui tendent à produire une accumulation de fonctions thiols et thioéthers vinyliques (allyliques) dans le milieu,
- des réactions inverses de recombinaison qui limitent la diminution de la masse moléculaire lorsque celle-ci atteint quelques milliers.

REMARQUE :

Signalons que des travaux récents (non connus au moment de notre étude expérimentale) (réf. 58) font état de l'existence d'enchaînements polysulfures dans la chaîne polymérique du poly(sulfure de propylène) dont la polymérisation a été amorcée par un thiolate de zinc ou de cadmium ; il n'est pas impossible que de tels liaisons existent en très faibles quantités dans les polymères que nous avons préparés. Cependant, leur existence est assez improbable, les constantes de vitesse de décomposition du polymère et celles du Trithia, 3, 6, 9 undécane étant très voisines.

Une étude de la stabilité thermique des polymères précédents (réf. 59) confirme la présence de zones fragiles dans la chaîne polymérique ; les résultats expérimentaux montrent notamment que la stabilité thermique du poly(sulfure d'éthylène) est, dans ce cas, notablement plus faible que celle de la molécule modèle Tetrathia 5,8, 11, 14 Octadécane. L'auteur de cette étude conclue alors que la dégradation est amorcée par la cassure thermique des liaisons métal-soufre présentes dans les macromolécules par suite de l'insertion du monomère entre le soufre et le métal du thiolate :



Les liaisons - Sx - présentes dans les macromolécules contribuent aussi à l'instabilité thermique du polymère.

Nos résultats expérimentaux sont totalement différents ; les polymères que nous avons étudiés ont été préparés à l'aide d'amorceurs monofonctionnels et leur traitement par un agent de terminaison des chaînes (Brométhane) laisse supposer que la plus grande partie des extrémités des macromolécules sont constituées par des groupes éthyles. Dans ces conditions, la décomposition thermique de ces polymères n'est pas influencée par la présence de traces métalliques (voir Annexe I - paragraphe B) ou liaisons carbone-soufre, ce qui n'est pas le cas dans l'étude précédente.

ANNEXE I - TECHNIQUES DE PYROLYSEA - Pyrolyse des molécules modèles (fig. 21)

Le réacteur de pyrolyse, réacteur tubulaire enroulé en spirale (verre pyrex) est couplé avec l'analyseur. Les temps de pyrolyse compris entre 15 sec. et 100 sec. ont été obtenus en faisant varier la longueur du réacteur (la longueur effective varie de 30 cm à 100 cm). Il est placé dans le circuit du gaz porteur juste avant la colonne chromatographique et il est possible de le court-circuiter au moyen d'une vanne à tige.

Les circuits de raccordement ainsi que les vannes sont chauffés à 150°C pour éviter toute condensation.

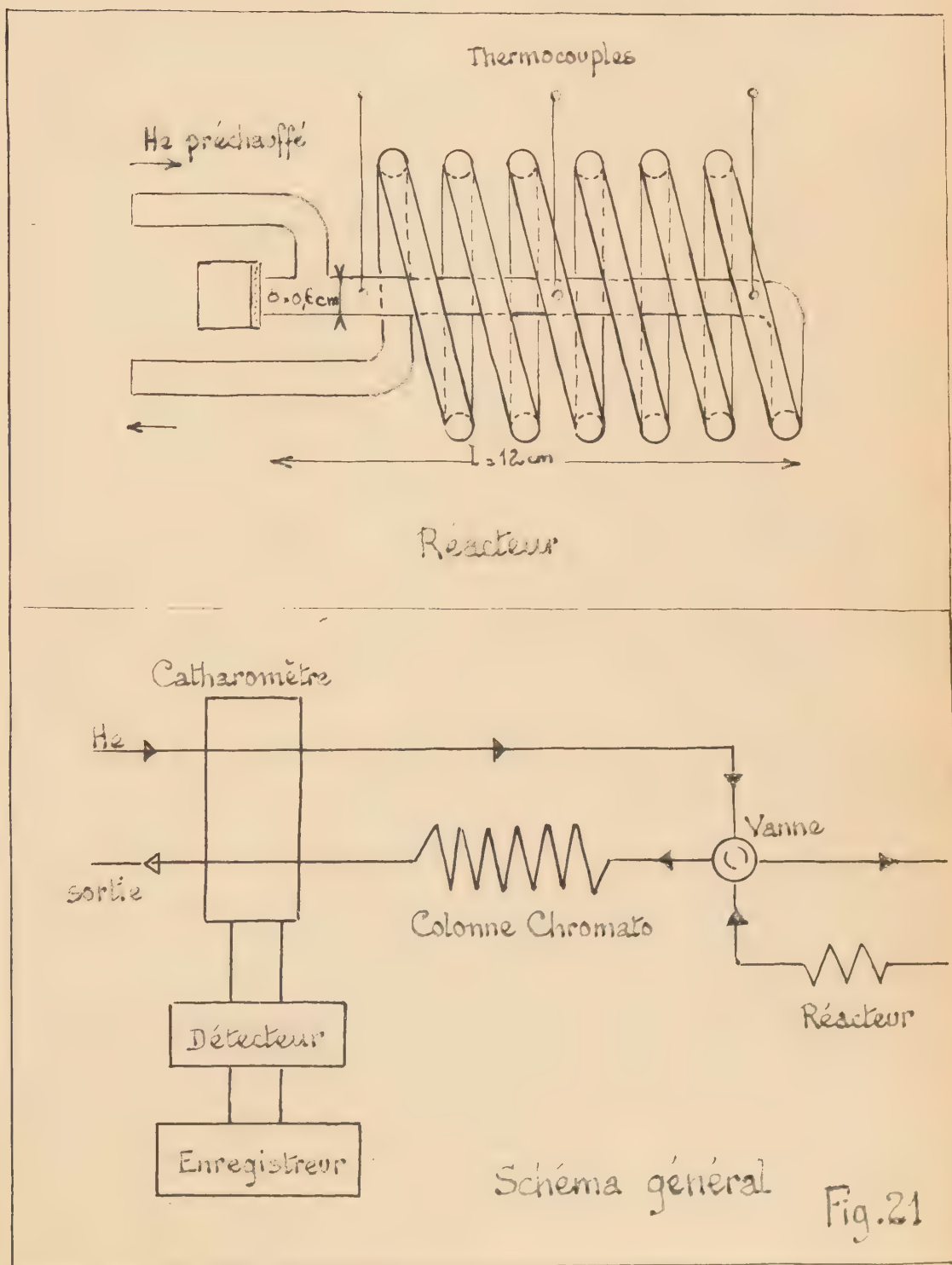
Un thermocouple fer-constantan placé sur l'axe du réacteur est utilisé pour réguler la température du four à $\pm 0,5^\circ\text{C}$ grâce à un dispositif électronique.

PYRECTRON, type KT 2 C 4

Trois thermocouples disposés le long du réacteur assurent le contrôle des écarts de température ; le gradient de température enregistré permet de vérifier une température moyenne à $\pm 1^\circ\text{C}$ en-dessous de 400°C, à $\pm 2^\circ\text{C}$ aux températures supérieures.

Nous avons vérifié que l'injection du composé dans le réacteur ne pouvait entraîner l'introduction d'une quantité d'oxygène, supérieure à 0,003% en poids.

SCHEMAS DU RÉACTEUR ET DU MONTAGE



B - Pyrolyse des polymères

1 - Technique expérimentale de Pyrolyse

Environ 100-250 mg de l'échantillon sont introduits dans une nacelle en verre (dimensions : largeur 18 mm ; longueur 40 mm), l'échantillon subit un chauffage préliminaire à 80°C sous vide, de manière à ce que le polythiétane utilisé qui fond à 65°C soit dégazé à l'état liquide. Pour le polysulfure d'éthylène, le dégazage n'est pas effectué à l'état liquide, mais à 100°C dans les mêmes conditions (temps = 30 mn).

La nacelle contenant le polymère est alors pesée puis introduite dans l'enceinte (A) où on établit une pression de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure (fig. 22).

Le tube (A) est introduit dans le four (F) dont la température est réglée à la température de pyrolyse (il faut 10 minutes pour atteindre la température d'équilibre).

Le piège (B) est refroidi dans l'azote liquide : tous les produits volatils y sont recueillis, sauf ceux qui ne sont pas condensables à la température de l'azote liquide et qui sont évacués vers la pompe.

A la fin de l'essai le robinet (R) est fermé, le piège (B) progressivement réchauffé ; les récepteurs (C) et (C') sont plongés dans l'azote liquide.

Les produits volatils condensés dans (B) sont alors recueillis dans les récepteurs (C) et (C') qui sont scellés en (S) et (S') et stockés entre -10°C et 0°C avant analyse.

Dans les essais où une certaine quantité de produits volatils à la température de pyrolyse, mais non volatils à la température ordinaire se condensent sur les parois du tube (A) dans la région (P) ceux-ci sont récupérés par lavage avec un solvant facilement évaporable (par exemple le chlorure de méthylène avec le polythiétane).

.../...

BANC DE PYROLYSE DES POLYMERES.

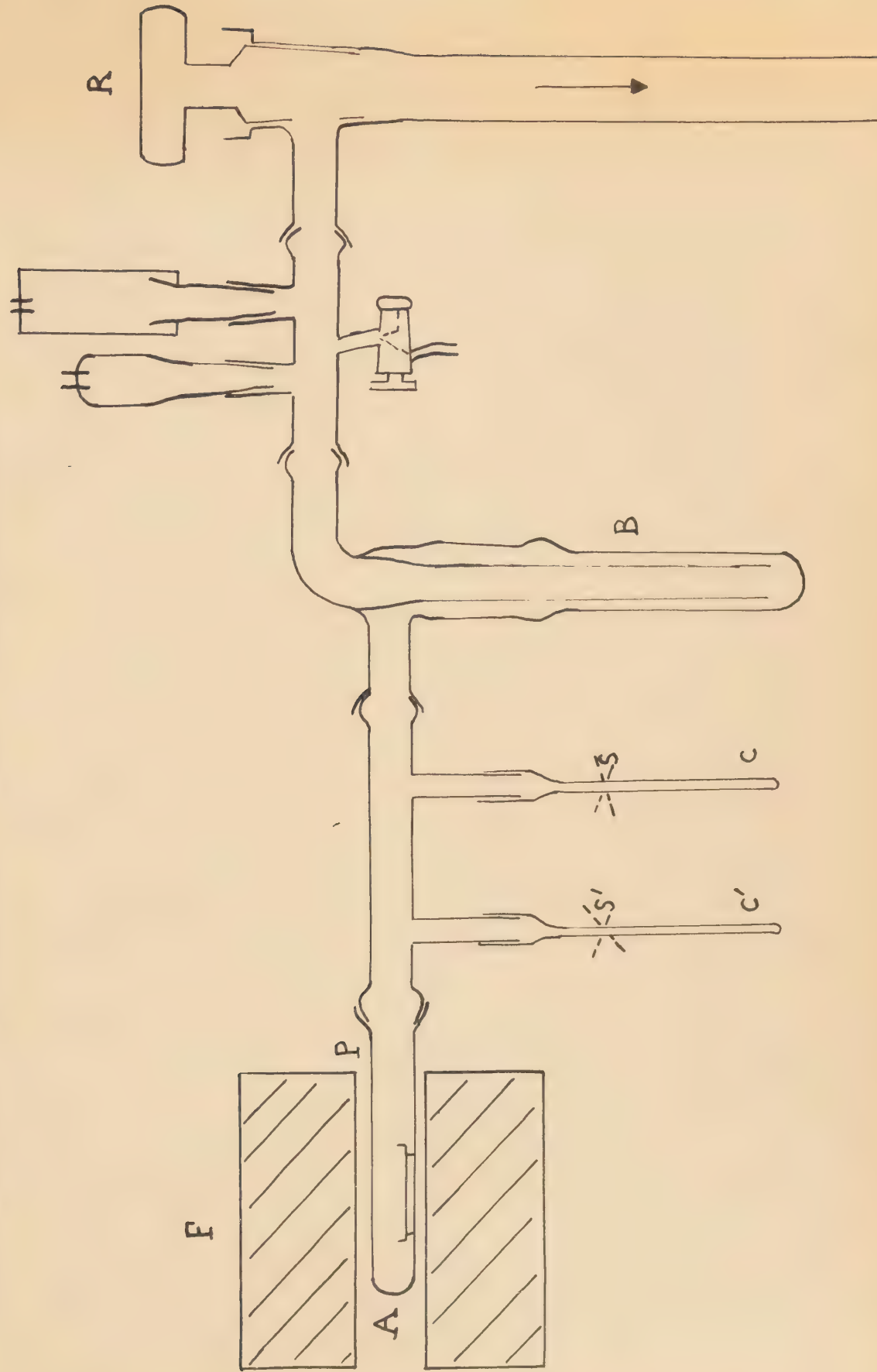


Fig. 22

Le résidu de pyrolyse est pesé et une détermination de la masse moléculaire en nombre par tonométrie est effectuée.

2 - Effets et importance de certains facteurs de manipulation sur la dégradation

Un certain nombre d'essais ont été réalisés dans le seul but d'apprécier les effets et l'importance des différents facteurs de manipulation sur la dégradation :

- influence du type de lavage de la nacelle.

Le réactif de lavage de la nacelle ne semble pas avoir un effet très prononcé : nous avons essayé, successivement une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 10%, un mélange sulfochromique, de l'acide nitrique pur et de l'acide nitrique fumant (dans tous les cas la nacelle a été rincée 4 fois avec de l'eau distillée et déionisée, et deux fois avec de l'acétone distillée).

Les différences observées peuvent résulter de la précision des mesures.

- influence de l'épaisseur du film liquide de polymère.

Ici encore, l'épaisseur n'a pas un effet très important tant qu'elle ne dépasse pas 0,3-0,5 mm. Au-dessus de cette valeur, il est certain que les produits de dégradation ont des effets catalytiques qui deviennent vite très importants.

Remarquons que l'épaisseur du film liquide de polymère a au moins deux effets sur la vitesse de volatilisation des molécules légères : en effet, la diffusion des molécules au sein de la masse du polymère est considérablement ralentie lorsque l'épaisseur du film devient importante. Par suite, la vitesse de volatilisation de ces molécules est, elle aussi, ralentie. Mais, le contact des molécules avec le polymère, prolongé par la mauvaise diffusion, peut entraîner des effets secondaires de dégradation de même importance que les effets de dégradation purement thermiques. Les molécules de dégradation des

polythioéthers sont extrêmement réactives (thiols notamment) et doivent avoir, si leur vitesse de diffusion est faible, un effet accélérateur important. De toutes façons les fragments macromoléculaires non volatils restent dans l'échantillon et ont éventuellement un petit effet catalytique sur la dégradation.

Le tableau 24 rend compte des résultats obtenus lorsque l'épaisseur ne dépasse pas 0,3 à 0,4 mm.

TABEAU 24

INFLUENCE DE L'ÉPAISSEUR DU FILM LIQUIDE DE POLYMÈRE - Pyrolyse à
 $T^{\circ} = 230^{\circ}$; temps 60 mn (POLYTHIOETHÈNE)

Essai	e_{mm}	point de fusion résidu	% produits volatils
DP 20 21	0,3-0,5	185	10-12
DP 24	0,3-0,4	185	6,5
DP 26	0,2	187	4,5
DP 22	0,1	187	6,0

- importance des restes d'amorceur

Il est absolument impératif d'éliminer du polymère toutes traces d'amorceur par des lavages successifs avec les solvants appropriés, sous peine d'obtenir des résultats totalement différents (volatilisation et seuils de décomposition beaucoup plus élevés).

Le tableau 25 permet de comparer les résultats obtenus sur un polythioéthène contenant des traces non mesurables d'amorceur avec un autre totalement débarrassé de tels restes.

.../...

TABLEAU 25

INFLUENCE DES RESTES D'AMORCEUR (POLYTHIOETHENE)

(épaisseur $\sim 0,4-0,5$ mm)

polymère contenant des traces d'amorceur	Essai	T°C	Temps mn	point de fus. résidu	% volat.	% pr volat. condensable à T° ordin.	% pr volat. condens. à 180°
	DP 4	210	60	180	6	4	2
	DP 3	220	60	128	70-80	20-30	50
	DP 2	250	60	128			42
polymère sans traces d'amorceur	DP 12	215	60	191	2-4	0	2-4
	DP 20-21	230	60	185	10-12	ε	10-12
	DP 14-16	240	60	176	14,5	0,5	14

.../...

ANNEXE II - ANALYSE DES PRODUITS DE DEGRADATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

1 - Conditions analytiques

Les diverses conditions relatives aux colonnes et au détecteur sont résumées dans le tableau ci-dessous. L'appareil utilisé est un chromatographe MIKROTEK GC 2500 R équipé d'un détecteur à fils chauds.

C O L O N N E S		
	Phase apolaire	Phase polaire
Nature de la phase	SE 30	Emulphor "O" modifié
Taux	10%	
Support	Chromosorb W 60-80 mesh lavé aux acides - traité HMDS	
Nature des colonnes	Inox 18/8	
Ø en pouces	1/4	
Longueur des colonnes en m	2 m - 6 m	1,5 - 2,2 5,0
Gaz vecteur	Hélium	
Débit du gaz en l/h	4,5	6,0 - 6,4 6,7
Efficacité théorique en plateaux	1.200 3.700	800 1.200 4.200
Pression d'entrée du vecteur	50 PSI	

Abréviations :

HMDS : hexaméthylidisilazane

SE 30: huile de diméthylsilicone

.../...

<u>D E T E C T E U R</u>	
Filaments	W X
Température de la cellule	225°C
Intensité du courant	250 mA
Pression de sortie	Atmosphère
<u>D I V E R S</u>	
Θ injection	315°C
Θ bloc de sortie	180°C
Θ vannes	130°C
<u>E N R E G I S T R E U R</u>	
Constructeur	TEXAS INSTRUMENTS
Modèle	P W S N
Sensibilité	1 mVolt pleine échelle
Temps de réponse	0,5 s

.../...

2 - Propriétés des colonnes choisies

Dans une colonne apolaire, les composés à analyser sont élués suivant l'ordre de leurs températures d'ébullition.

Les colonnes polaires font, en outre, intervenir un facteur dû à la polarité ou à l'affinité de ces composés vis-à-vis de la phase stationnaire. On affecte à chaque dérivé un indice de nombre de carbone relatif à la colonne utilisée selon la méthode décrite par Kowats (réf. 39).

On appelle incrément d'indice ΔI la différence entre l'indice mesuré sur une colonne polaire et l'indice mesuré sur une colonne apolaire.

Dans notre cas, nous avons :

$$\Delta I = I_{E \text{ "O" }}^{\theta^{\circ}C} - I_{SE \ 30}^{\theta^{\circ}C}$$

Les deux indices sont mesurés dans des conditions identiques. La valeur de l'incrément d'indice obtenu est, compte tenu de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, caractéristique de la fonction chimique du composé étudié.

Cette donnée est très utile pour l'identification de composés inconnus (voir l'identification du méthyl-4 dithia-3-5 heptane).

Les indices des principaux composés des grandes familles thioorganiques sont rassemblés dans les tableaux suivants (tableaux 18, 19, 20, 21 et 22).

La figure (18) représente la variation de ΔI en fonction du nombre de carbones des chaînes pour quelques fonctions chimiques.

Cette représentation graphique permet de donner une classification de la polarité par famille des composés thioorganiques.

Dans l'ordre décroissant on trouve : dithiols, thiirannes, épisulfures non ramifiés, thiols, sulfures, ...

.../...

VARIATION DE ΔI EN FONCTION DE LA CHAÎNE HYDROCARBONÉE

$$\Delta I = I_{E\dot{O}}^{80} - I_{SE\dot{O}}^{80}$$

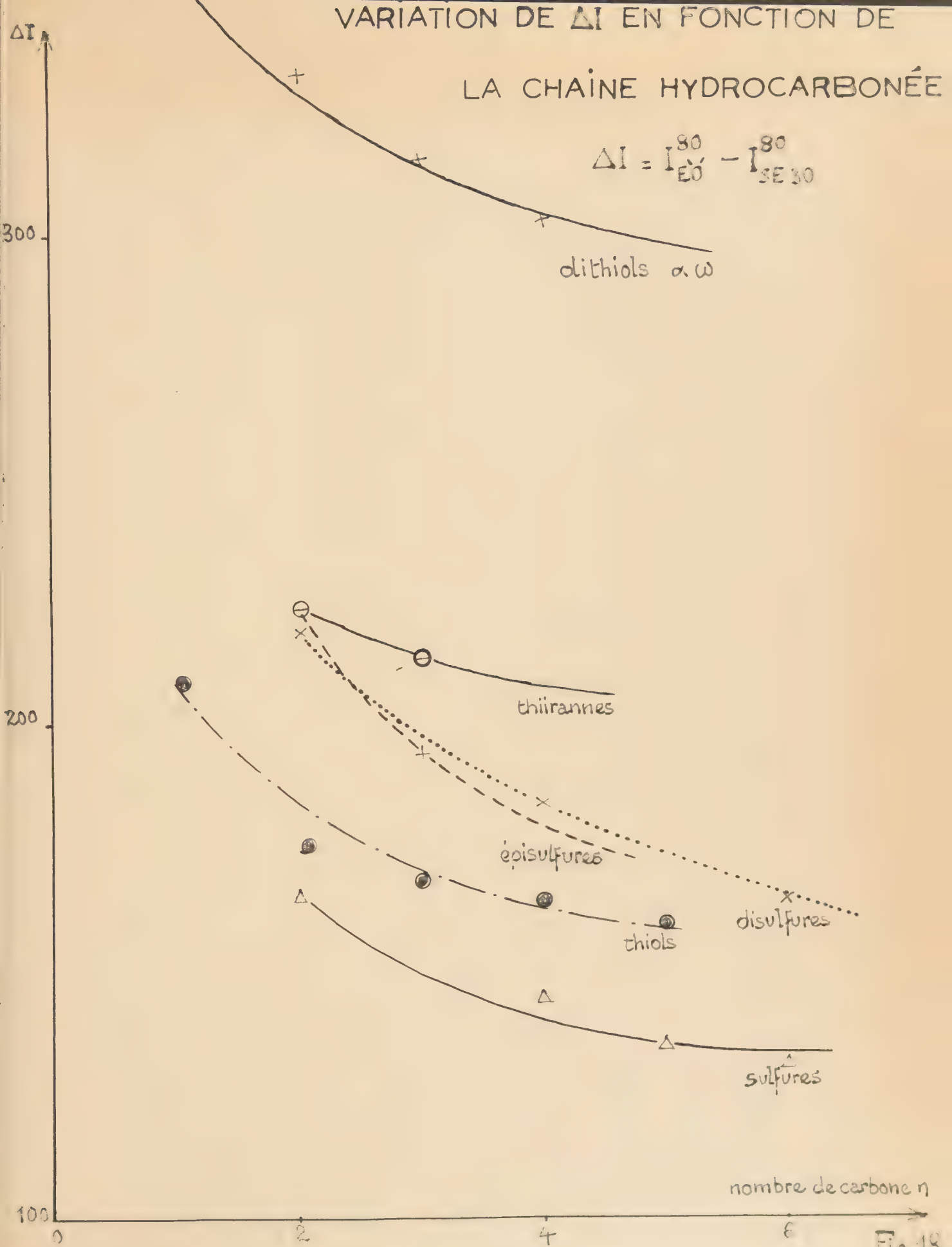


Fig. 18

Les indices suivants ont été mesurés pour des températures de colonnes de 80°C.

TABLEAU 18

INDICE DE RETENTION DES DIMERCAPTANS

Formule	θ eb/760	80°C $I_{SE\ 30}$	80°C I_E "0"	ΔI
HS-CH ₂ -SH	115°C	690	1 045	355
HS-C ₂ H ₄ -SH	146°C	810	1 145	335
HS-C ₃ H ₆ -SH	172°C	925	1 245	320
HS-C ₄ H ₈ -SH	196°C	1 040	1 345	305

TABLEAU 19

INDICE DE RETENTION DES DISULFURES

CH ₃ -SS-CH ₃	109,5°C	745	965	220
C ₂ H ₅ -SS-C ₂ H ₅	153°C	920	1 105	185
C ₃ H ₇ -SS-C ₃ H ₇	195°C	1 100	1 265	165

TABLEAU 20

INDICE DE RETENTION DES MERCAPTANS

CH ₃ -SH	6°C	395	605	210
C ₂ H ₅ -SH	35°C	480	660	175
nC ₃ -H ₇ -SH	67,5°C	600	765	165
nC ₄ H ₉ -SH	98°C	705	870	165
iC ₃ H ₇ -SH	53°C	565	705	150
C ₃ H ₅ -SH	67°C	585	790	225
C ₂ H ₃ -SH	26°C *	460	685	205

* La température d'ébullition du vinylmercaptan est donnée pour comparaison avec les autres mercaptans.

.../...

TABLEAU 21

INDICE DE RETENTION DES THIIRANNES
ET EPISULFURES NON RAMIFIES

Formule	$\theta_{eb}/760$	$I_{SE\ 30}^{80^{\circ}C}$	$I_E^{80^{\circ}C\ "O"}$	ΔI
$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	54°C	565	790	225
$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	94,8°C	710	905	195
$\begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 \\ \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad S \end{array}$	74°C	625	840	215

TABLEAU 22

INDICE DE RETENTION DES SULFURES ALIPHATIQUES

$CH_3 - S - CH_3$	37°C	500	665	165
$CH_3 - S - C_2H_5$	66°C	610	780	170
$C_2H_5 - S - C_2H_5$	92°C	695	840	145
$C_2H_5 - S - C_3H_7$	118°C	795	930	135
$C_3H_7 - S - C_3H_7$	142°C	880	1 010	130

3 - Validité des mesures : Analyse quantitative et réponse spécifique du détecteur aux faibles concentrations

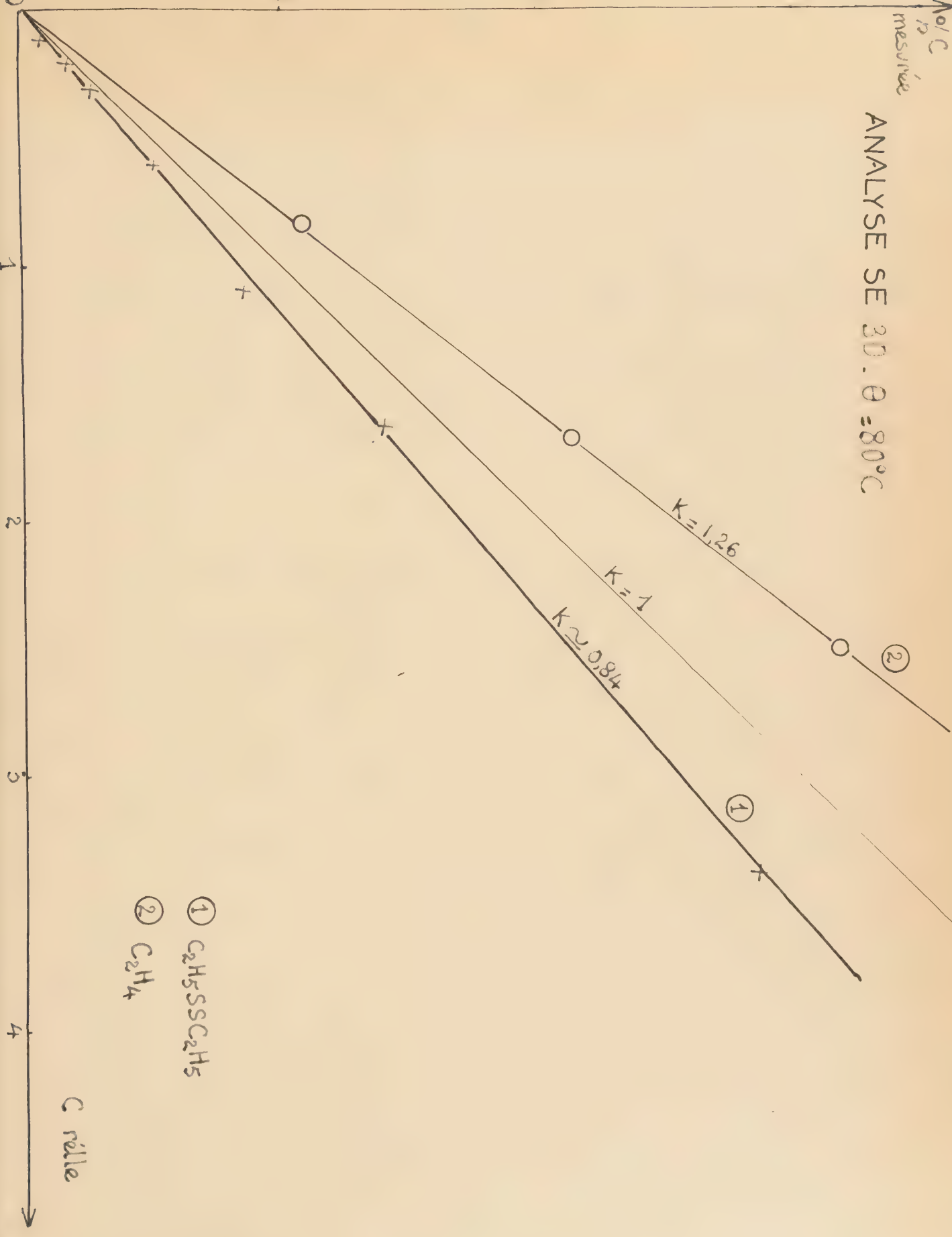
Lors d'une analyse, la réponse enregistrée est fonction de divers facteurs : température, chaleur spécifique, détecteur, nature du gaz vecteur ...

Si, dans beaucoup d'exemples il est possible d'assimiler le rapport des aires de pics à un rapport de concentrations, il est nécessaire, par contre, d'observer une très grande prudence lorsqu'il s'agit d'analyser des composés en très faible concentration. Ce problème se retrouve dans la décomposition des molécules

.../...

No/C
mesurée

ANALYSE SE 30. $\theta \approx 80^\circ\text{C}$



modèles aux faibles taux d'avancement. Il est donc nécessaire de comparer les réponses lues aux réponses obtenues par analyse de solutions étalons de faibles concentrations.

Les figures (19) et (20) donnent la concentration mesurée de divers composés en fonction de la concentration réelle correspondante.

Ces mesures ont été effectuées sur une colonne SE 30 d'efficacité 1 200 plateaux théoriques (température 80°C).

Lorsque la réponse de l'enregistreur est proportionnelle à la concentration, la courbe d'étalonnage n'est plus nécessaire. On utilise alors, pour la détermination des teneurs, un coefficient de réponse K défini comme étant le rapport de la concentration calculée à la concentration réelle.

TABLEAU 23

COEFFICIENTS DE REPONSE K DE QUELQUES DERIVES SOUFRES

(COLONNES SE 30 A 80° C)

Composé	K	Composé	K
C_2H_4	1,25	$C_2H_5-S-C_2H_5$	1,03
$C_2H_5-S-C_2H_3$	1,03	$C_2H_5-S-SC_2H_5$	0,84
$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ S \end{array}$	1,00	C_2H_5SH à C > 10%	0,88 - 0,97

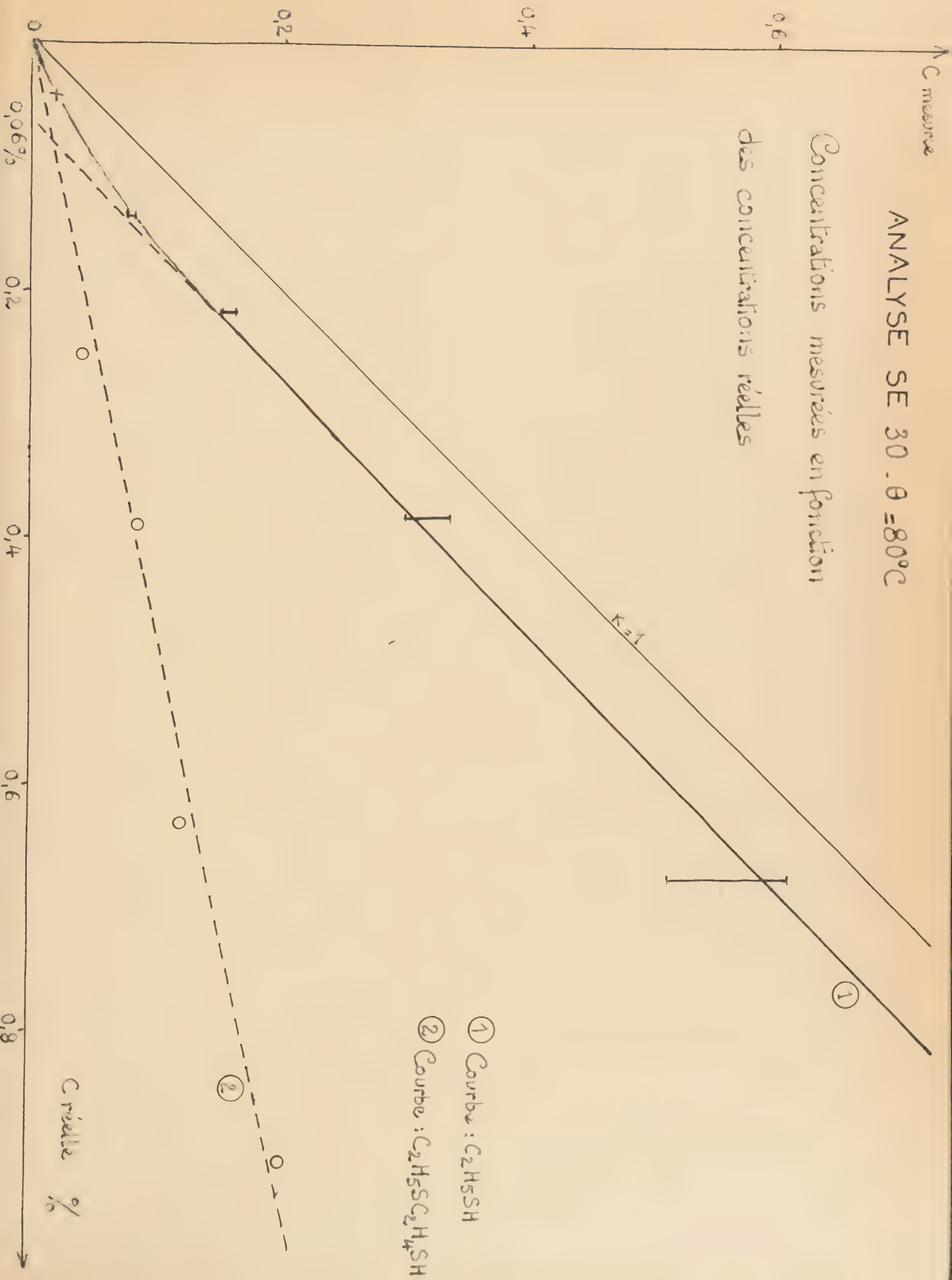
(COLONNE EMULPHOR "O" A 80°C)

$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad / \\ S \end{array}$	1,04	C_2H_5-SH à C > 10%	0,94
$C_2H_5-S-C_2H_3$	1,003	$C_2H_5-S-C_2H_5$	1,05
$C_2H_5-SS-C_2H_5$	0,91	$C_2H_5S-C_2H_5$	0,95
$HS-C_2H_4-SH$	0,76	$C_2H_5-S-CH(CH_3)S-C_2H_5$	0,96

.../...

ANALYSE SE 30. $\theta = 80^\circ\text{C}$

Concentrations mesurées en fonction
des concentrations réelles



On peut remarquer que les valeurs obtenues avec des colonnes différentes sont assez voisines.

La méthode choisie pour le calcul des concentrations, utilise le rapport des surfaces des pics. L'emploi du coefficient de réponse K corrige l'erreur inhérente à cette méthode.

4 - Conditions d'analyse particulières

Pour l'étude de la décomposition thermique des molécules modèles (dithia-3,6-octane et dithia-4,8-undécane), il est nécessaire d'utiliser une colonne suffisamment sélective pour séparer les produits légers formés.

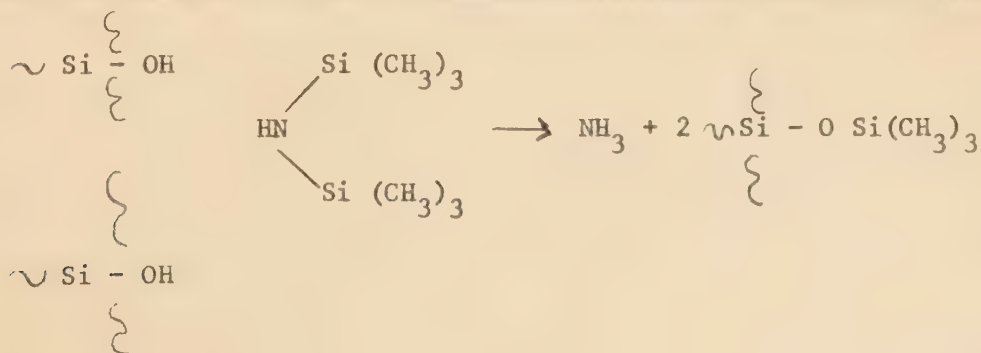
Dans ces conditions, le temps d'élution du dithia-3,6-octane devient très long; on fait appel à l'analyse par "inversion" à l'aide d'une vanne "Back-flash". Le principe de cette analyse est le suivant : lorsque tous les composés légers ont été élués, on inverse le sens du gaz vecteur dans cette colonne ce qui permet une élution plus rapide du composé lourd. Cette méthode appliquée à l'analyse quantitative n'est pas conseillée. Cependant, les mesures effectuées de cette manière montrent que les résultats obtenus peuvent être utilisés quantitativement. L'erreur systématique commise ainsi est comprise entre 3 et 3,7%. Le sens de cette erreur est par ailleurs connu.

5 - Préparation des colonnes

A - Silanisation du support

Les supports utilisés en chromatographie, tels que les Chromosorb sont des composés siliciques.

De ce fait, ils présentent des fonctions hydroxyle (Silanols). La silanisation consiste au remplacement de ces fonctions par des groupes silyles, à l'aide d'un réactif tel que l'hexaméthylidisilazane (H.M.D.S.) (réf. 40).

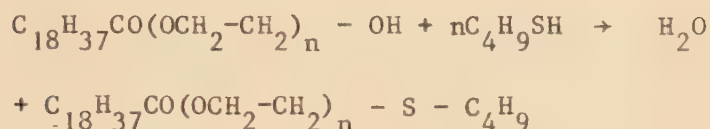


.../...

B - Traitement de la phase Emulphor "O"

L'Emulphor résulte de la condensation de l'oxyde d'éthylène sur l'acide stéarique. Le polymère obtenu, de masse molaire environ 2 000 est un polyéthylèneglycol héli-éthérifié.

L'action du n-Butyl mercaptan sur les fonctions terminales hydroxyles devrait se faire selon :



Mode opératoire :

On porte à reflux le mélange suivant durant 2 heures :

- 5,5 g Emulphor "O"
- 1 cm³ nC₄H₉SH
- 100 cm³ benzène,

On ajoute alors 0,5 cm³ d'alcool éthylique et on évapore environ 20% de la solution afin d'entraîner l'eau et les corps en excès.

La solution d'Emulphor "O" obtenue est utilisée telle quelle pour l'enrobage du support.

TROISIEME PARTIE

REACTIONS THERMO-OXYDANTES DES THIOETHERS

=====

I - STABILITE THERMIQUE DES FONCTIONS THIOETHERS OXYDEES

A - Stabilité thermique d'échantillons de polymères d'épisulfures oxydés

Nous avons voulu tout d'abord vérifier que la stabilité des nouvelles liaisons formées par l'oxydation des fonctions thioéthers est moins grande que celle des liaisons originelles, en préparant des échantillons de polymères oxydés à différents degrés par une autre méthode. Nous avons choisi le polythiétanne car il permet de réaliser la réaction d'oxydation par un hydroperoxyde en phase homogène.

1. Volatilisation sous pression réduite de polymères préoxydés

Trois lots de polythiétanne oxydé ont été préparés à partir d'un échantillon fractionné en masse moléculaire (fractionnement par précipitation sélective). La fraction considérée a une masse moléculaire moyenne en nombre $\bar{M}_n$ comprise entre 120 000 et 140 000. L'oxydation a été réalisée à 20°C dans le Dioxanne par l'eau oxygénée à 110 volumes ; les taux d'oxydation sont respectivement : 5%, 57% et 85%. Le taux d'oxydation est compté par rapport à l'état sulfoné.

La spectroscopie infra-rouge a permis de vérifier qu'aux degrés d'oxydation inférieurs à 50%, les fonctions sulfinones sont beaucoup plus nombreuses que les fonctions sulfones ; les proportions respectives de ces deux types de fonctions n'ont pu cependant être déterminées quantitativement.

La variation de la volatilisation avec la température de pyrolyse, et pour des taux d'oxydation différents, est représentée sur la figure 23. Les autres conditions expérimentales sont : temps de pyrolyse = 60 mn, pression = 10^{-5} mmHg.

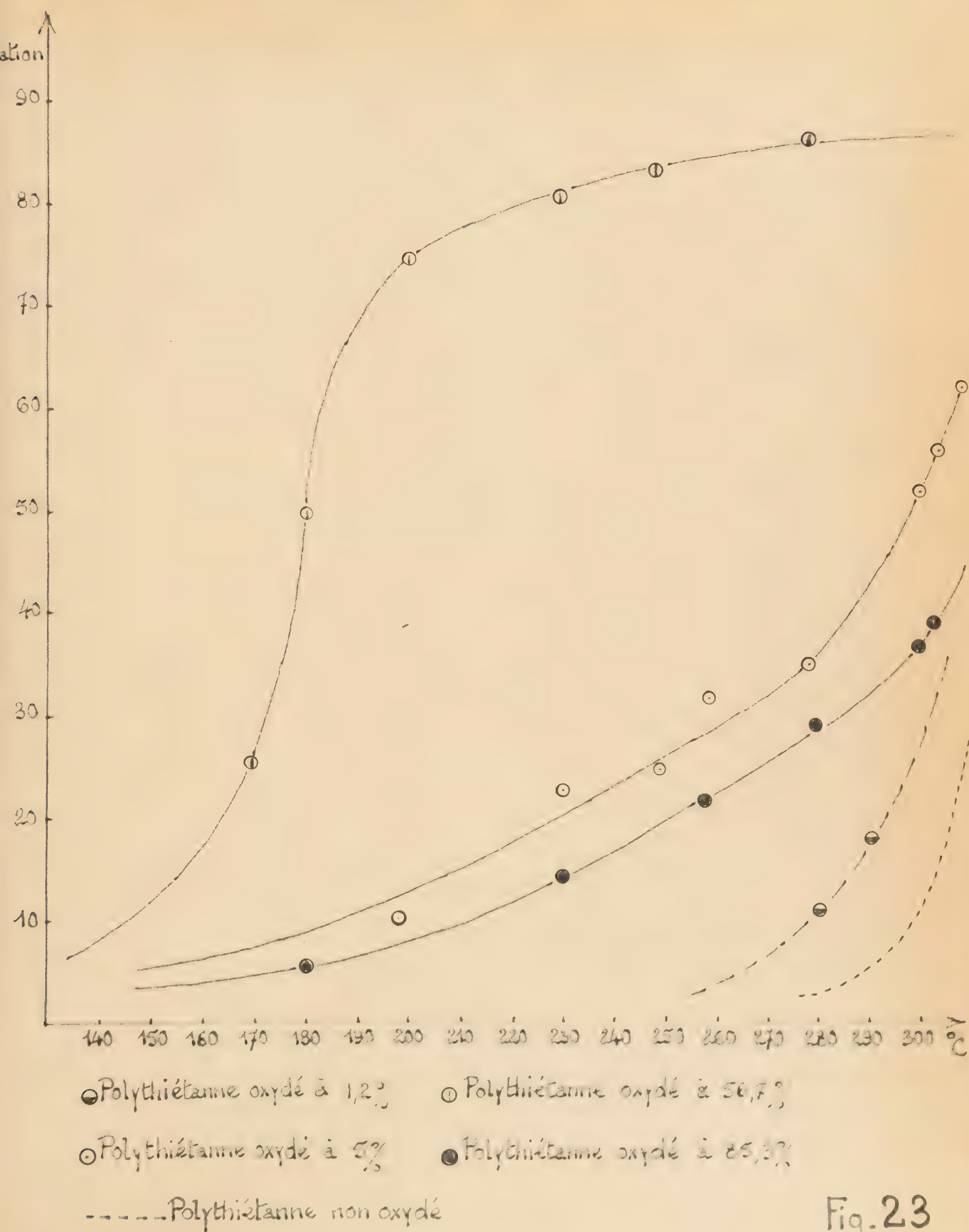


Fig. 23

Les différentes courbes de volatilisation obtenues permettent de constater que la stabilité thermique décroît très notablement avec une proportion croissante de groupements sulfinones dans le polymère ; la stabilité thermique devient la plus faible lorsque tous les atomes de soufre sont à l'état d'oxydation intermédiaire. Il est probable que le polythiétanne oxydé à 100% de l'état sulfoné est au moins aussi stable thermiquement que le polythioéther d'origine : l'énergie de liaison $D(C-SO_2)$ peu différente de 60 kcal/mole est cependant légèrement plus faible que l'énergie de liaison $D(C-S)$ voisine de 70 kcal/mole (réf. 1).

Les températures de décomposition déterminées dans ces conditions expérimentales sont rapportées dans le tableau 26.

TABLEAU 26

TEMPERATURES DE DECOMPOSITION DE DIFFERENTS ECHANTILLONS DE
POLYTHIETANNE OXYDE ($M_n = 120\ 000$)

Degré d'Oxydation %	Température de décomposi- tion °C
0	295
5	170
57	150
85	190

Températures de décomposition : températures auxquelles les taux de décomposition sont au moins égaux à 1% en 60 mn.

Signalons aussi qu'un échantillon de polythiétanne de masse moléculaire plus faible ($M_n = 40\ 000$) oxydé seulement à 1% présente une température de décomposition de 260°C.

Comme l'influence des groupements sulfinones et sulfones semble contrôler la stabilité thermique, nous avons voulu connaître l'effet de tels groupements en étudiant la décomposition thermique d'un certain nombre de molécules modèles en possédant.

2. Volatilisation de polymères d'épisulfures en atmosphère d'oxygène

Des mesures de volatilisation ont été effectuées sur des échantillons de poly(sulfure d'isobutène), de polythioéthène et de polythiétanne.

La figure 24 représente la variation du pourcentage de volatilisation en fonction de la température de pyrolyse ; la durée de chaque essai est de 60 mn et le débit d'oxygène de 1,5 l par heure.

On constate que les températures de décomposition ainsi définies sont abaissées d'une quarantaine de degrés par rapport à celles qui ont été mesurées pour des décompositions purement thermiques (voir 2e partie), ceci malgré une extraction plus laborieuse des produits de cassure.

La température de décomposition du polysulfure d'isobutène est très inférieure (180°C) à celle du polythiétanne (240°C) et du polythioéthène (225°C) ce qui paraît un phénomène lié à la présence de deux groupements méthyles sur un carbone quaternaire en α d'un atome de soufre.

L'ordre des stabilités de ces différents polymères d'épisulfures est donc identique sous atmosphère oxydante et sous pression réduite.

Les produits volatils, récupérés par piégeage à - 78°C sont constitués essentiellement d'eau, sulfoxydes, dérivés carbonylés et composés vinyliques à fonction thioéther ou sulfoxyde. La proportion de sulfones est assez faible ce qui semble indiquer que les ruptures se font sur les groupements oxydés partiellement.

B - Stabilité thermique de composés modèles à fonction sulfinone ou sulfone

Nous avons préparé un certain nombre de composés dérivés du Dithia-3,6-Octane dans lesquels un, ou deux, des groupements thioéthers est remplacé par un groupe sulfinone ou sulfone, notamment :

$C_2H_5SOC_2H_4SC_2H_5$: (β éthylmercaptoéthyl) éthylsulfinone ;

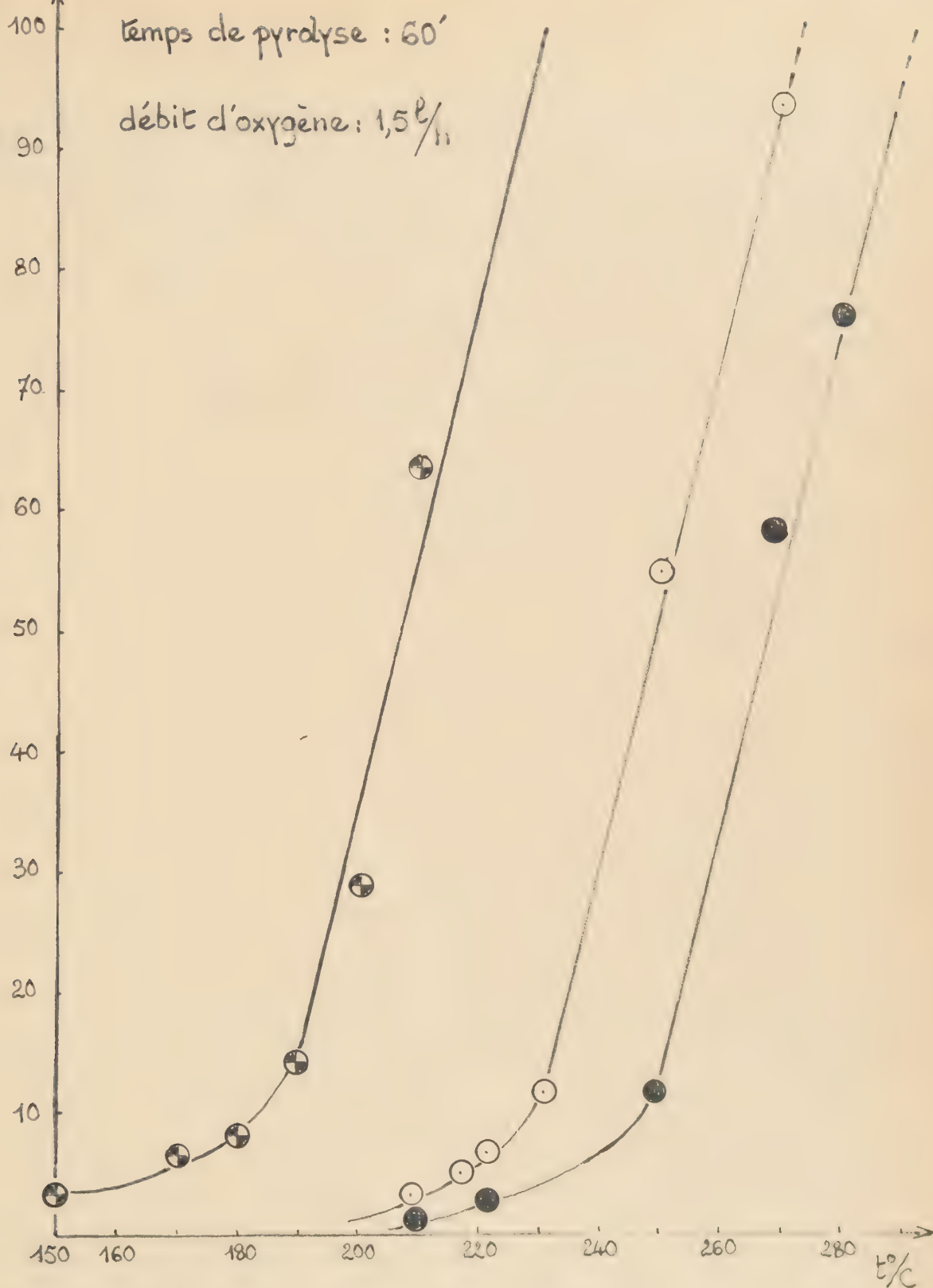
$C_2H_5SOC_2H_4SOC_2H_5$: disulfinone 3,6 octane

$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_2H_5$: (β éthylmercaptoéthyl) éthylsulfone

$C_2H_5SO_2C_2H_4SO_2C_2H_5$: disulfone 3,6 Octane.

.../...

Volatilisation %

M_n : ?

● Polysulfure d'isobutène

M_n : 20.000

○ Polysulfure d'éthylène

M_n : 120.000

● Polythiétanne

Fig.24

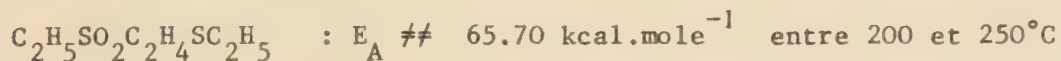
Le tableau suivant (27) donne quelques renseignements relatifs aux seuils pratiques de décomposition thermique (températures auxquelles les taux de décomposition sont au moins égaux à 1% en 60 minutes) et aux constantes de vitesses de décomposition à 150°C. Les réactions de décomposition de ces différents composés semblent suivre une loi du 1er ordre.

TABLEAU 27

OLIGOMERES OXYDES DU DITHIA 3,6 OCTANE : CONSTANTES DE VITESSE ET TEMPERATURE DE DECOMPOSITION

Composé	t°C de décomposition	kd(150°C) : sec ⁻¹
$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5$	280	$3 \cdot 10^{-10}$ (extrapolée)
$C_2H_5SOC_2H_4SC_2H_5$	130	$2 \cdot 10^{-5}$
$C_2H_5SOC_2H_4SOC_2H_5$	130	$4,5 \cdot 10^{-5}$
$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_2H_5$	230	10^{-10} (extrapolée)
$C_2H_5SO_2C_2H_4SO_2C_2H_5$	280	---

Les énergies d'activation des réactions de décomposition de la (β éthylmercaptoéthyl) éthylsulfinone et de la (β éthylmercaptoéthyl) éthylsulfone auraient respectivement comme ordre de grandeur :



Ces valeurs sont très approchées car elles ne résultent que de trois points expérimentaux.

Les produits de décomposition ont été peu étudiés ; leur nature et leur identification n'ont pas été approfondies ; cependant, les remarques suivantes peuvent être faites à partir de résultats obtenus par chromatographie gazeuse.

I - 2 - A) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$: La rupture thermique se fait presque exclusivement au groupe sulfinone. Le principal produit de la réaction de décomposition est le sulfure d'éthylvinyle mais nous n'avons pu identifier l'autre composé issu de la même rupture.

I - 2 - B) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SOC}_2\text{H}_4\text{SOC}_2\text{H}_5$: Dans ce cas, le nombre de ruptures possible est limité à deux. Le composé présent à la plus forte teneur dans le mélange (50-60% en poids) est l'Éthylvinylsulfinone ; la diéthylsulfinone est également identifiée avec de faibles proportions d'Éthylmercaptan et de sulfure de diéthyle.

I - 2 - C) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SC}_2\text{H}_5$: La rupture thermique entre 200 et 250°C se produit indifféremment sur les deux types de groupement : thioéther ou sulfone. Les produits principaux sont l'Éthylvinylsulfone, l'éthylmercaptan ainsi qu'un composé non identifié possédant un groupe sulfone.

Cette courte étude a permis de constater que la présence de groupements sulfinones apporte une grande fragilité thermique : ainsi, par exemple, le remplacement d'un groupement thioéther par un groupe sulfinone dans le Dithia 3,6 Octane se traduit en ce qui concerne la vitesse de la réaction de décomposition thermique en phase liquide, par une augmentation d'un facteur voisin de 10^4 de la constante k_d du 1er ordre. Par contre, une oxydation plus poussée de la fonction thioéther en fonction sulfone entraînerait même une stabilité thermique plus prononcée que celle du composé de départ. Cet effet est encore vérifié sur la Disulfone 3,6 Octane qui est plus stable que la monosulfone.

À titre de comparaison, indiquons que les constantes de vitesse de décomposition de la (β éthylmercaptoéthyl) éthylsulfinone sont : $k_d = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ à 225°C et $k_d = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ à 235°C tandis que celle mesurée pour le copolymère éthylène-anhydride sulfureux (réf. 3) est : $k_d = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ à 229°C.

II - AUTOXYDATION DES THIOETHERS ET POLYTHIOETHERS

Les thioéthers aliphatiques et aromatiques ne réagissent généralement pas avec l'oxygène aux températures inférieures à 100°C (réf. 7). Le caractère radicalaire de ces réactions d'oxydation a été mis en évidence pour certains composés soufrés (réf. 8).

Nous avons voulu vérifier que le mécanisme d'oxydation d'un polythioéther pouvait être analogue : la formation d'hydroperoxydes dans un premier stade, ainsi que la présence de fonctions sulfinones ont été recherchées par des méthodes d'analyse chimique. La méthode d'analyse utilisée est celle décrite par D. BARNARD et K. HARGRAVE (réf. 41) : nous avons vérifié qu'elle pouvait s'adapter à nos conditions opératoires (voir annexe).

A - Caractéristiques de la réaction d'oxydation thermique des thiaoligomères

Les différents essais effectués sur le tétrathia 3,6,9,12 tétradécane et le dithia-3,6-octane ont été réalisés en phase liquide ; cependant, pour que les vitesses d'oxydation soient mesurables dans des conditions de temps raisonnables (durée maximale de l'essai : 48 h) il est nécessaire d'étudier la réaction d'autoxydation à température supérieure à 150°C. La plupart des essais réalisés ont donc été conduits entre 150° et 200°C (cette plage de température est aussi plus proche de celle correspondant aux opérations de transformation du polythioéthène).

De nombreuses difficultés sont immédiatement apparues car l'analyse des mélanges d'oxydation par chromatographie gazeuse a laissé prévoir que les réactions de dégradation purement thermiques concurrenceraient activement les réactions d'oxydation.

La variation de la vitesse d'absorption d'oxygène avec la température a été plus particulièrement étudiée avec le Tétrathia 3,6,9,12 Tétradécane ; le tableau 28 exprime cette variation en fonction de la température. La vitesse d'absorption d'oxygène est rapportée au maillon "Thioéthène" ; elle est exprimée en l (O₂)/maillon/seconde.

.../...

TABLEAU 28

VARIATION DE LA VITESSE INITIALE V_0 D'ABSORPTION
D'OXYGENE AVEC LA TEMPERATURE

Température °C	V_0 l/maillon/sec.	Température °C	V_0 l/maillon/sec.
221	$9,0 \cdot 10^{-3}$	165	$2,0 \cdot 10^{-4}$
209	$3,0 \cdot 10^{-3}$	161	$2,0 \cdot 10^{-4}$
199	$2,5 \cdot 10^{-3}$	150	$1,3 \cdot 10^{-4}$
190	$8,9 \cdot 10^{-4}$	130	$0,9 \cdot 10^{-4}$
183	$6,1 \cdot 10^{-4}$	110	

Ces valeurs de V_0 rapportées sur un diagramme d'Arrhénius (fig. 25) permettent de constater que la variation n'est pas linéaire entre 100 et 230°C ; en effet, il existe une cassure assez nette vers 170°C qui semble indiquer un changement de mécanisme dans cette zone de température.

Nous avons ainsi calculé deux valeurs de l'énergie d'activation de la réaction d'absorption d'oxygène :

$$100-200^\circ\text{C} \quad E_A = 7,6 \text{ kcal/mole}$$

$$200-220^\circ\text{C} \quad E_A = 31,4 \text{ kcal/mole.}$$

Les vitesses d'absorption d'oxygène déterminées sur la (β éthylmercapto éthyl)éthylsulfine, la disulfine 3,6 Octane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SOCH}_2\text{CH}_2\text{SOC}_2\text{H}_5$) et la (β éthylmercapto éthyl)éthylsulfone ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SC}_2\text{H}_5$) paraissent plus élevées à 150°C que celles mesurées sur les thiaoligomères non oxydés. Ceci n'est cependant pas seulement représentatif de l'oxydabilité car nous avons pu vérifier (voir deuxième partie) que de nombreuses réactions thermiques interviennent à cette température : dans ces conditions, les composés de cassure peuvent jouer un rôle important.

.../...

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR
LA VITESSE D'ABSORPTION D'OXYGÈNE
DU TÉTRATHIA 3,6,9,12 TÉTRADECANE

112

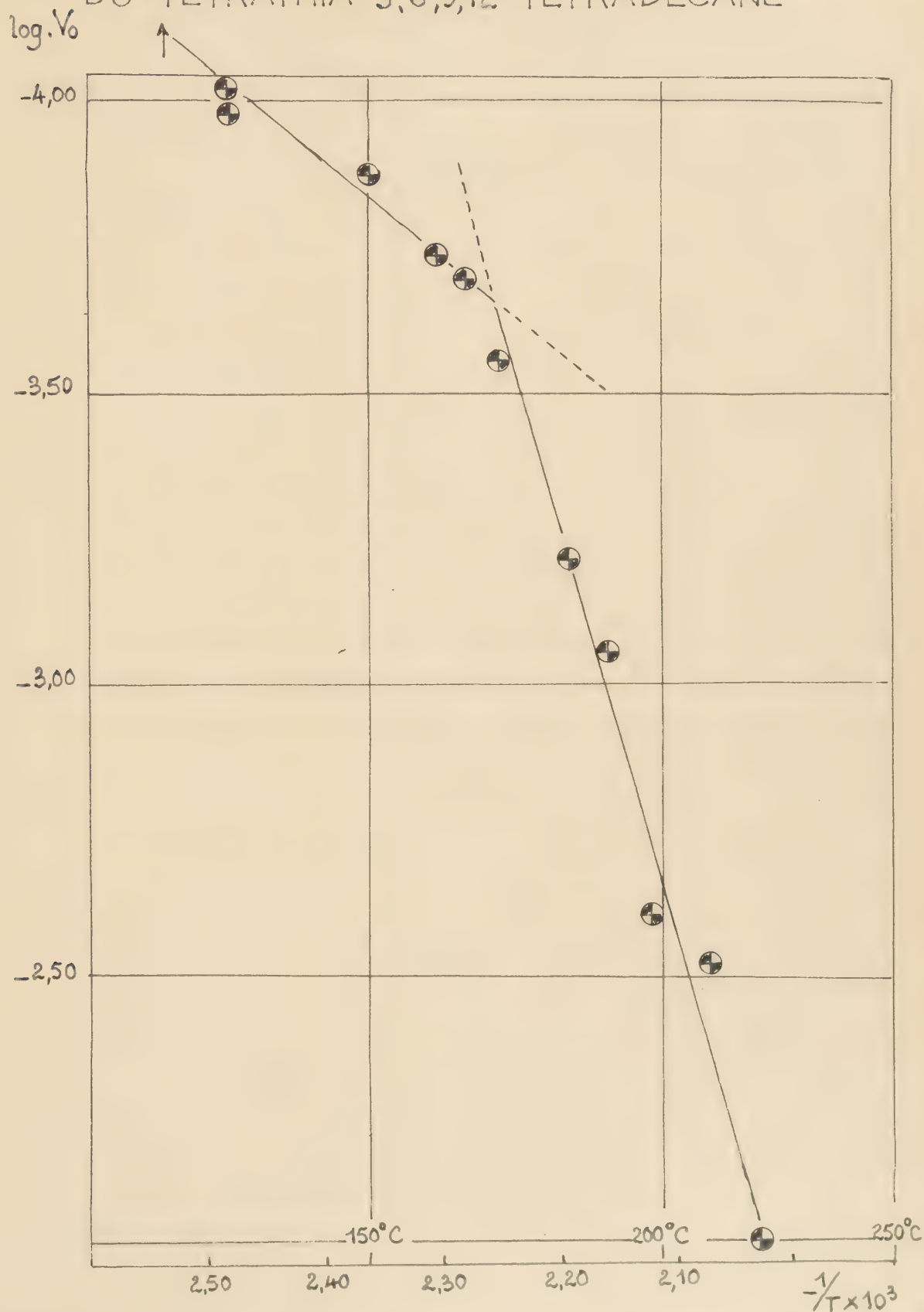


Fig. 25

VITESSE INITIALE V_o D'ABSORPTION D'OXYGENE DE DIFFERENTS

- COMPOSES D'OXYDATION DU DITHIA-3,6-OCTANE

Thiaoligomère	Vitesse initiale V_o à 150°C l/mole/sec.	k (150°) s^{-1} (cassure thermique)
$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$C_2H_5SOC_2H_4SC_2H_5$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$C_2H_5SOC_2H_4SOC_2H_5$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_2H_5$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-10}$

Le tableau 29 rapporte les valeurs des vitesses initiales d'absorption d'oxygène de ces thiaoligomères de différents degrés d'oxydation. La vitesse est exprimée dans ce tableau en $l(O_2)/mole/sec$ pour que les comparaisons soient facilitées. La figure 26 représente la quantité d'oxygène absorbé en fonction du temps pour ces différents modèles.

Nous avons essayé de connaître la nature des composés formés au cours de la réaction d'autoxydation thermique ; le dosage chimique, l'analyse chromatographique gazeuse et la spectroscopie infra-rouge ont été les méthodes utilisées.

Même pour des taux d'oxydation inférieurs à 1%, nous n'avons pu déceler que des traces d'hydropéroxydes au moyen de l'analyse chimique (traces non chiffrables). Le rendement en sulfoxyde est aussi très faible par rapport à la quantité d'oxygène absorbé. Ceci n'est pas anormal car ces deux types de fonctions doivent rapidement se décomposer à ces températures.

Par contre, la spectroscopie I.R. montre que des fonctions carbonyles (bande-CHO à 1715 cm^{-1}) et des groupements vinylthioéthers (bande -CH=CH₂ à 1610 cm^{-1}) sont formés dès le début de la réaction (taux d'oxydation très inférieur à 1%); leurs concentrations dans le milieu ne cessent de croître avec la quantité d'oxygène absorbé.

.../...

AUTOXYDATION THERMIQUE A 150°C

Oxygène
absorbé.
l/mole.

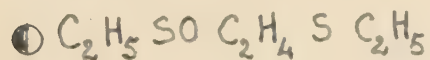
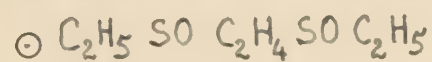
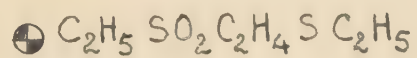
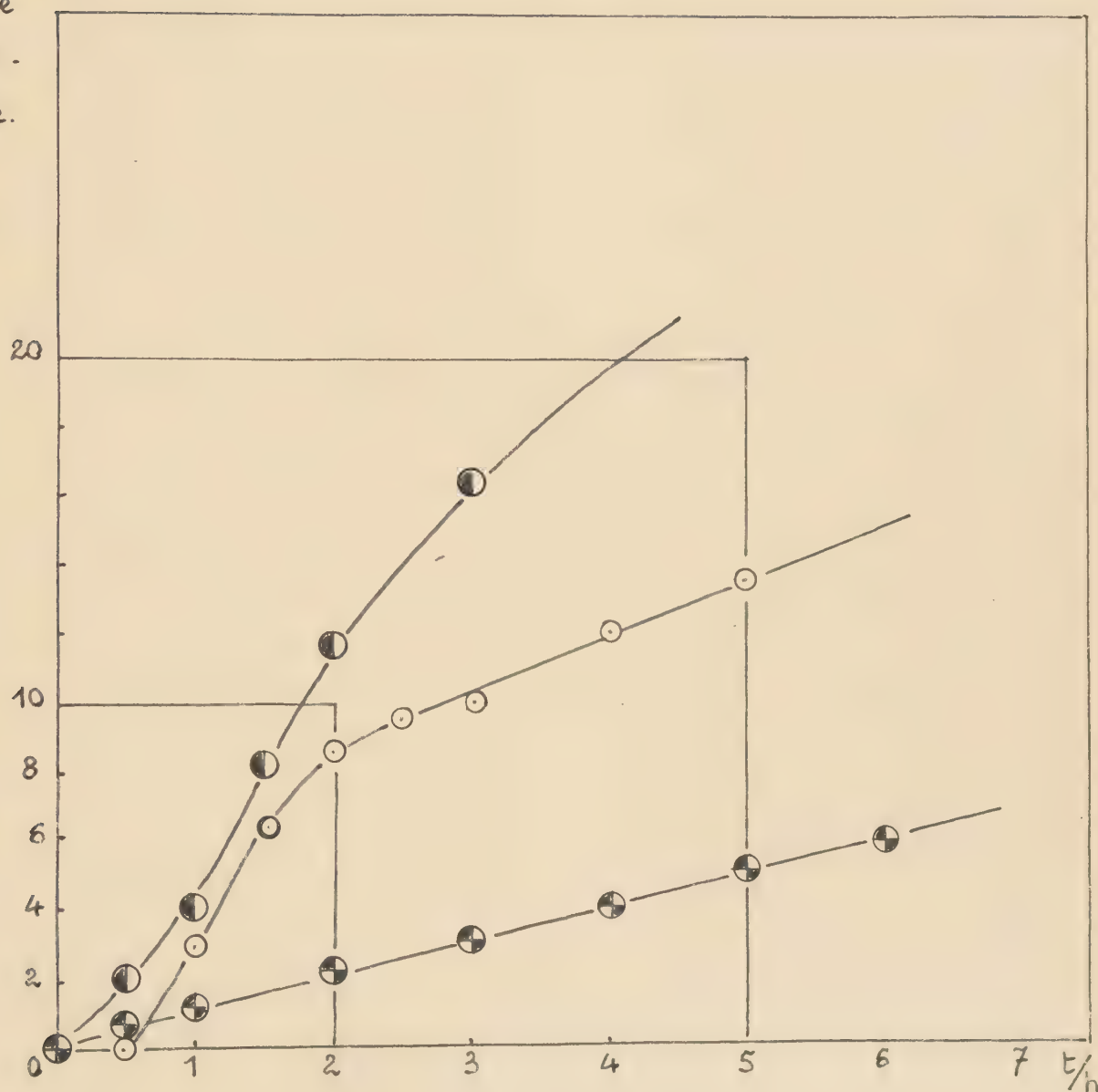


Fig. 26

La chromatographie gazeuse a permis d'identifier certains des composés principaux apparaissant au cours de la réaction d'autoxydation du Dithia 3,6 Octane, notamment, Disulfure de diéthyle ($C_2H_5SSC_2H_5$), diéthylsulfinone ($C_2H_5SOC_2H_5$), éthylvinylsulfinone ($C_2H_5SOCH=CH_2$) et un composé qui pourrait être l'éthylmercaptoéthanal ($C_2H_5SCH_2CHO$).

Signalons que ces composés sont en grande partie présents dans la réaction d'oxydation thermique du (β éthylmercapto éthyl) éthylsulfinone.

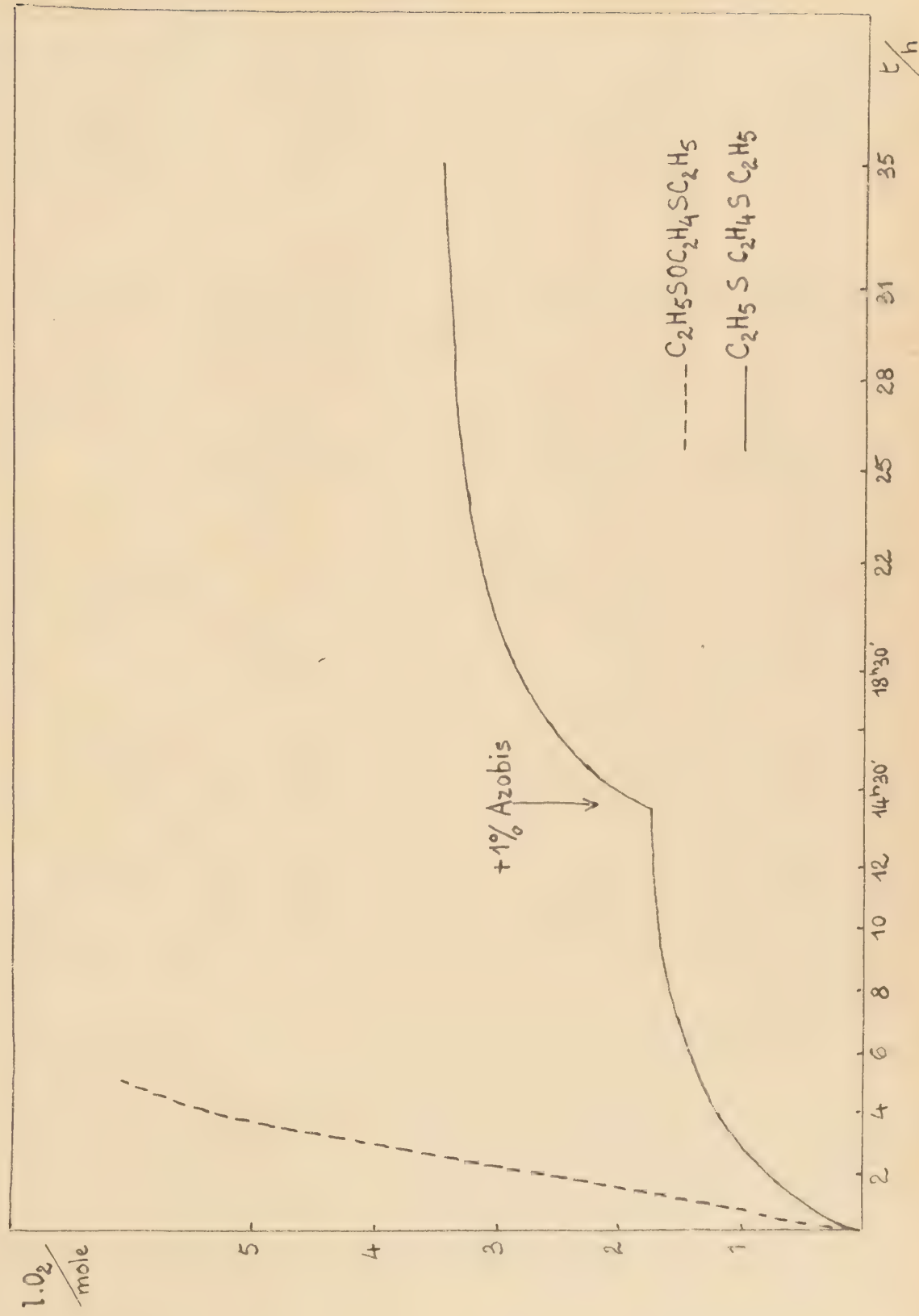
Il est intéressant de constater qu'on ne détecte jamais la formation de (β éthylmercapto éthyl) éthylsulfinone au cours de la réaction d'autoxydation du dithia-3,6-octane. Ceci semblerait indiquer que ce composé est instable à $150^\circ C$ et se décompose au fur et à mesure de sa formation.

B - Autoxydation des triaoligomères amorcée radicalairement

Comme les réactions de cassure thermique sont importantes à $150^\circ C$ et empêchent l'étude de la réaction d'autoxydation proprement dite à cette température, nous avons utilisé la décomposition thermique de l'Azobis-isobutyronitrile comme source de radicaux libres susceptibles d'amorcer la réaction d'oxydation du dithia-3,6-octane et tétrathia-3,6,9,12 tétradécane à $75^\circ C$. A cette température, nous avons vérifié que la réaction d'autoxydation thermique a une vitesse négligeable devant la vitesse d'oxydation en présence d'Azobis-isobutyronitrile (AZBN) et que, l'agitation du liquide et la circulation de l'oxygène dans celui-ci sont suffisantes pour ne pas limiter la vitesse d'absorption d'oxygène par des phénomènes de diffusion. On constate que la courbe traduisant la quantité d'oxygène absorbé en fonction du temps (fig. 27) s'amortit notablement après quelques heures de réaction à $75^\circ C$; ceci correspond à la durée de vie du générateur de radicaux libres (AZBN) à cette température. Si une nouvelle quantité d'AZBN est introduite dans le milieu, on observe, de nouveau, une absorption d'oxygène prononcée pendant quelques heures. Dans ces conditions, la pente de la courbe dans la zone de croissance accélérée fournit la vitesse de la réaction d'autoxydation amorcée par un générateur de radicaux libres (AZBN) tandis que la pente de la courbe dans la zone d'amortissement représente la vitesse de la réaction d'autoxydation thermique à $75^\circ C$.

.../...

D'AZOBIS-ISOBUTYRONITRILE 1% (75°C)



Le tableau 30 rassemble les différents résultats obtenus avec le Dithia-3,6-Octane, le tétrathia 3,6,9,12 tétradécane et le (β éthylmercapto éthyl)éthylsulfone : les vitesses des deux thioéthers ne sont pas rapportées ici au maillon "Thioéthène" mais à la mole. Le rendement d'oxydation calculé dans la dernière colonne représente le nombre de molécules d'oxygène fixées par chaque molécule d'AZBN détruite.

TABLEAU 30

VITESSES INITIALES D'ABSORPTION D'OXYGENE DES REACTIONS D'AUTOXYDATION
AMORCEE ET THERMIQUE A 75°C

Thiaoligomère	V amorcée l(O ₂) mole/sec.	V thermique l(O ₂)/mole/sec.	Rendement : moléc. O ₂ /moléc. AZBN
$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	8,5
$C_2H_5SC_2H_4SC_2H_4SC_2H_4SC_2H_5$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	18
$C_2H_5SOC_2H_4SC_2H_5$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	45

Ce chiffre admet que la décomposition de l'amorceur s'effectue avec un rendement de 1 en radicaux libres.

On constate ainsi que les thiaoligomères Dithia-3,6-Octane et tétrathia 3,6,9,12 tétradécane ont des vitesses d'oxydation très voisines à 75° C : rapportées au maillon thioéthène, ces vitesses ont une valeur proche de $7 \cdot 10^{-5}$ l(O₂)/maillon/sec.

L'oxydabilité de telles molécules modèles est donc sensiblement égale puisqu'à cette température les réactions thermiques sont négligeables.

Il est possible, à partir des graphiques de la figure 17 donnant la vitesse de cassure thermique en fonction de $-1/T$, de déduire un ordre de grandeur de la vitesse initiale de cassure thermique à 150°C pour le Dithia-3,6-Octane, trithia 3,6,9 undécane et le polythioéthène. Le rapport δ :

.../...

$$\delta = \frac{\text{vitesse initiale de la réaction d'oxydation thermique}}{\text{vitesse initiale de la réaction de cassure thermique}}$$

peut alors indiquer si la réaction de cassure thermique est la réaction prépondérante d'initiation de l'oxydation. Les rapports δ ainsi calculés sont respectivement : Dithia-3,6-Octane : δ supérieur à 1000 ; trithia 3,6,9 undécane : δ voisin de 350 ; polythioéthène : δ voisin de 300.

Il est donc probable que la réaction de cassure thermique n'est pas l'unique réaction d'amorçage puisque le rapport δ est nettement supérieur à celui auquel on pourrait s'attendre à partir de l'ordre de grandeur observé pour la réaction initiée radicalairement à 75° C (rendement d'oxydation compris entre 10 et 100).

Les composés issus de la réaction d'oxydation du Dithia-3,6-Octane ont été, en partie, identifiés par chromatographie gazeuse et par spectroscopie I.R.; le dosage chimique des fonctions sulfinones, effectué sur différents prélèvements au cours du temps indique une augmentation progressive de la concentration en groupements $\{SO\}$ tandis que la spectroscopie I.R. détecte, dès le début de la réaction la présence de composés carbonylés. Les hydroperoxydes ne sont encore décelés qu'à l'état de traces (quelques milli-fonction-OOH/mole de thiaoligomère), mais ils doivent se décomposer encore notablement à 75°C ou réagir rapidement avec les fonctions thioéthers. Les composés principaux formés seraient dans l'ordre décroissant de leurs concentrations disulfure de diéthyle ($C_2H_5SSC_2H_5$), éthylsulfinyléthanal ($C_2H_5SOCH_2CHO$), éthylvinylsulfure ($C_2H_5SCH=CH_2$), éthylmercaptoéthanal ($C_2H_5SOCH_2CHO$), éthylmercaptoéthanol ($C_2H_5SCH_2CH_2OH$) et éthylvinylsulfinone ($C_2H_5SOCH=CH_2$). Les deux premiers composés cités représentent près de la moitié de la quantité totale des produits.

L'éthylsulfinyléthanal ainsi que l'éthylmercaptoéthanal n'ont pas été isolés ; par suite, nous n'avons pas de preuves formelles de leur existence. Cependant, les indices de rétention chromatographiques, sur colonnes polaire et apolaire et le spectre infra-rouge de ces composés sont en faveur de la présence de tels dérivés.

.../...

C - Oxydation thermique des polymères d'épisulfures non stabilisés

La réaction d'autoxydation est étudiée entre 100° et 230°C ; elle est initiée par des phénomènes purement thermiques.

La figure 28 présente l'allure des courbes d'absorption d'oxygène obtenues avec le polythioéthène (polythiiranne) à plusieurs températures ; ces courbes rendent compte d'un phénomène auto-catalytique. Dans ces conditions, nous avons défini deux vitesses d'absorption d'oxygène : la vitesse initiale V_0 d'absorption d'oxygène (à taux d'oxydation voisin de 0) et la vitesse maximale V_m qui correspond à un taux d'oxydation (par rapport à l'état sulfoné) voisin de 50%. Les courbes d'absorption d'oxygène obtenues à 150°C avec d'autres polythioéthers et polymères d'épisulfures ont des aspects identiques (fig. 29 et 30). La figure 31 permet de comparer l'absorption d'oxygène des polymères d'épisulfures avec celle du polyéthylène (en abscisse % d'oxydation totale).

La variation de la vitesse initiale V_0 en fonction de la température a été plus particulièrement étudiée pour un polythioéthène de masse moléculaire voisine de 20 000 et un polythiétanne de masse moléculaire 220 000. Le tableau 31 consigne les valeurs de V_0 obtenues pour ces deux polymères : la vitesse est exprimée en l (O₂)/maillon/sec.

POLYTHIOÉTHÈNE

$M_n : 20.000$

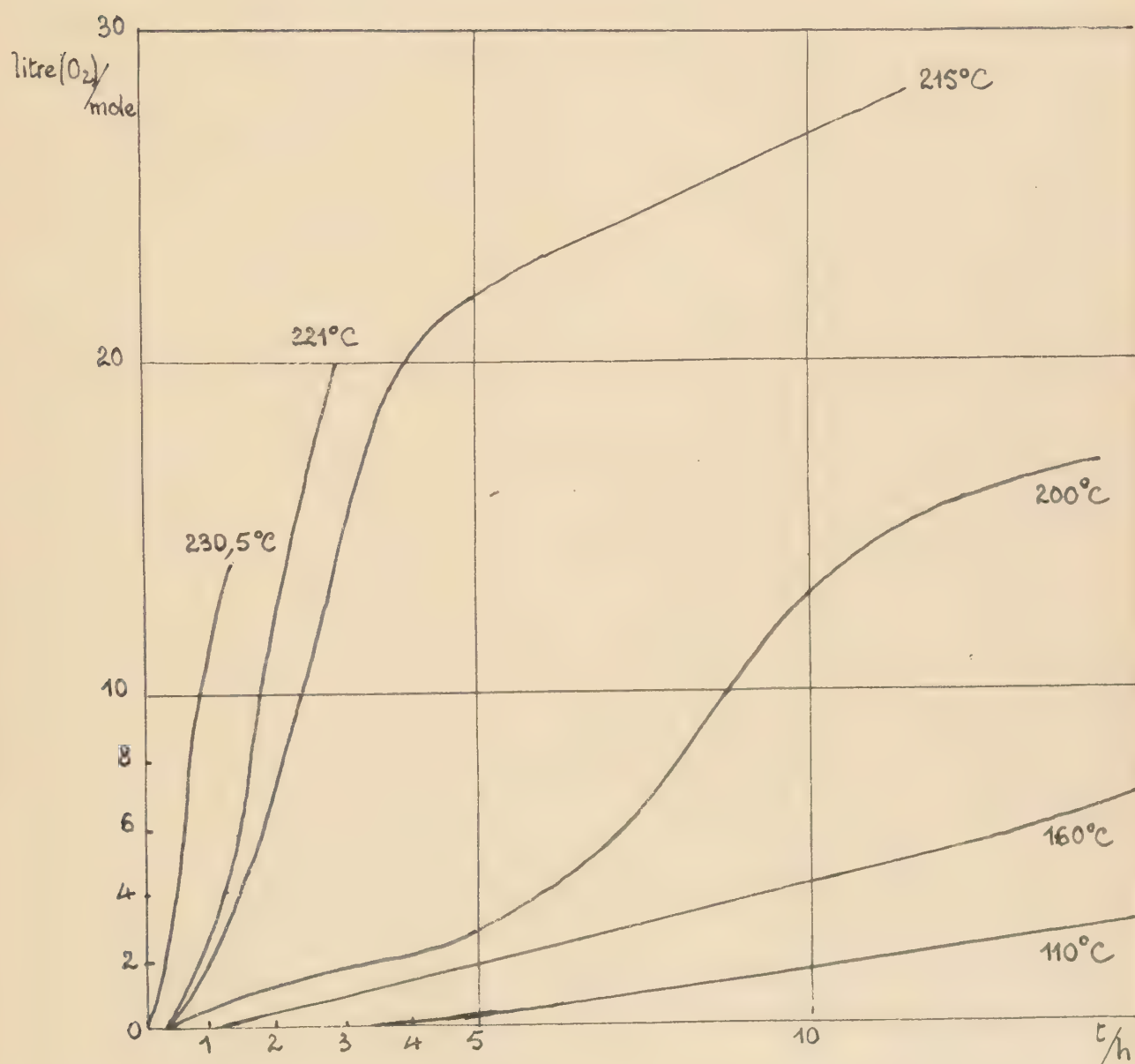


Fig. 28

PAR RAPPORT A L'ÉTAT SULFONÉ

(en fonction du temps, à 150°C)

oxydation %
 / état
 sulfoné

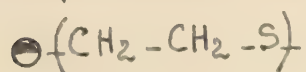
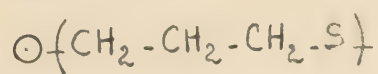
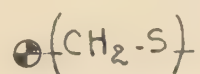
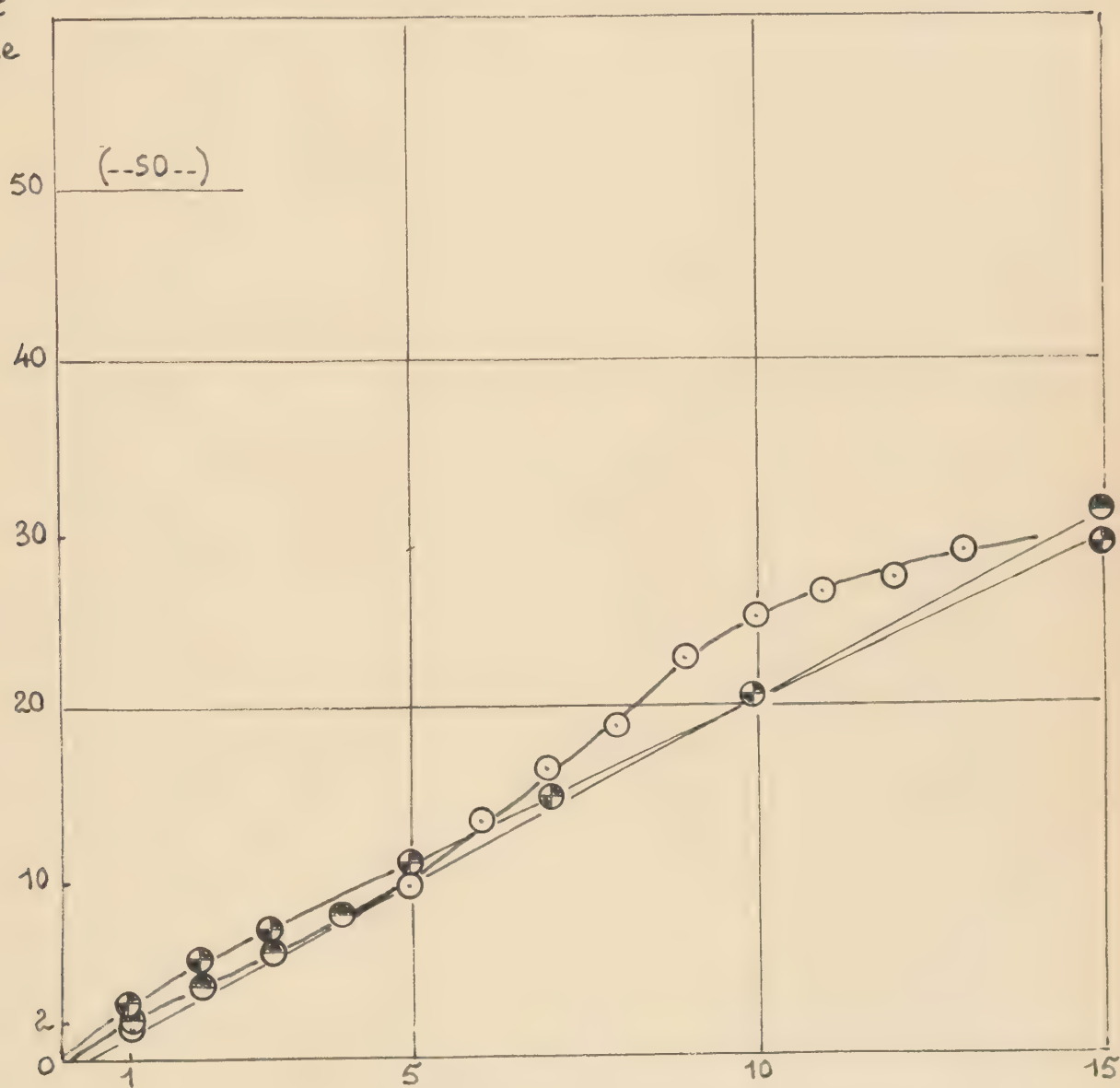


Fig. 29

PAR RAPPORT A L'ÉTAT SULFONÉ

(en fonction du temps, à 150°C)

Oxydation %
état
sulfoné

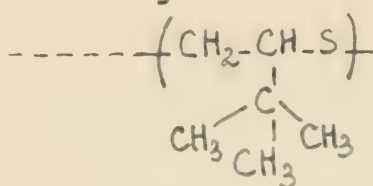
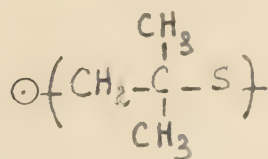
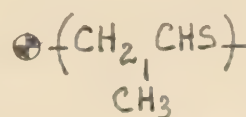
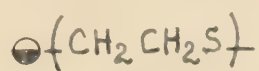
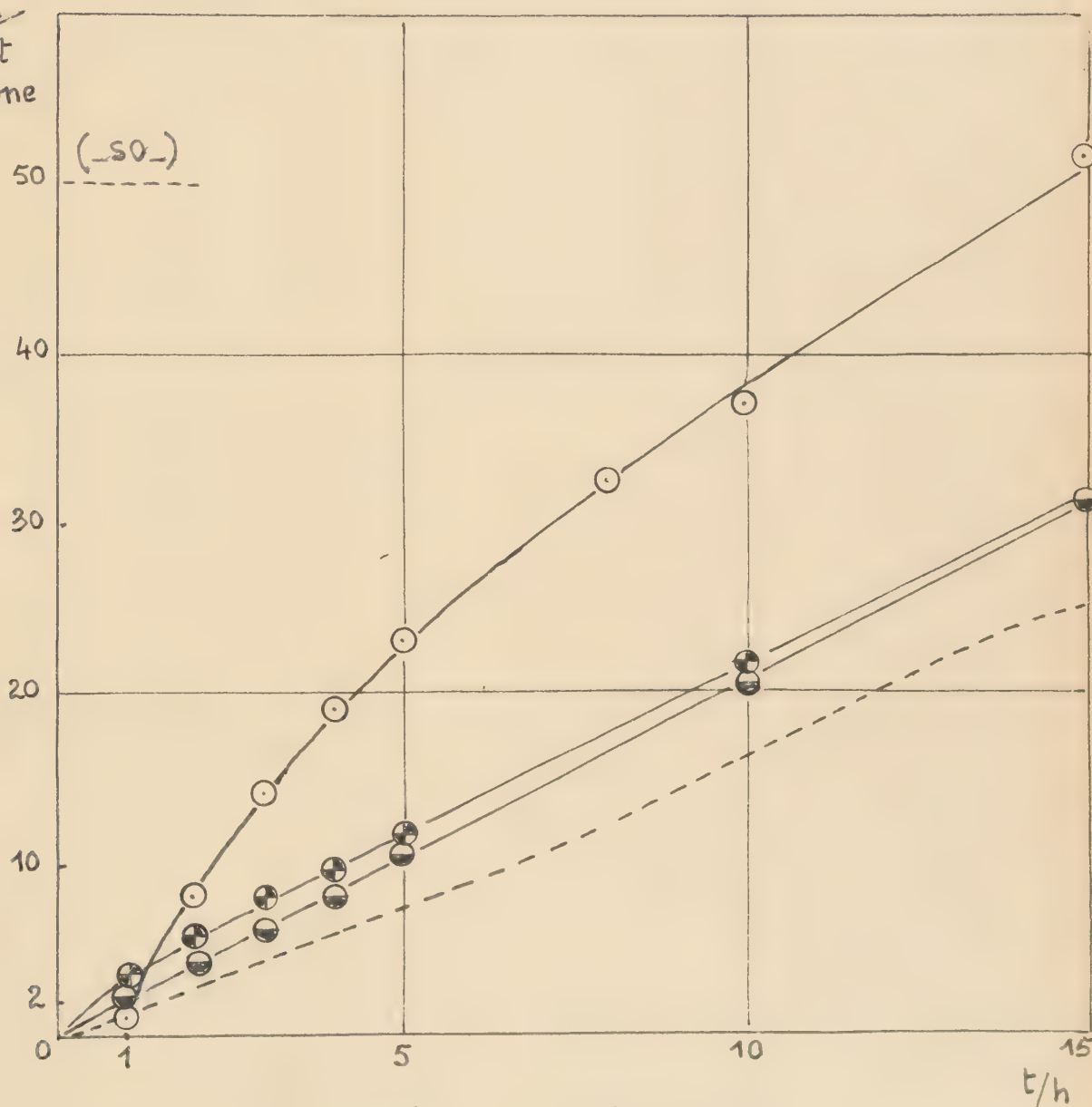
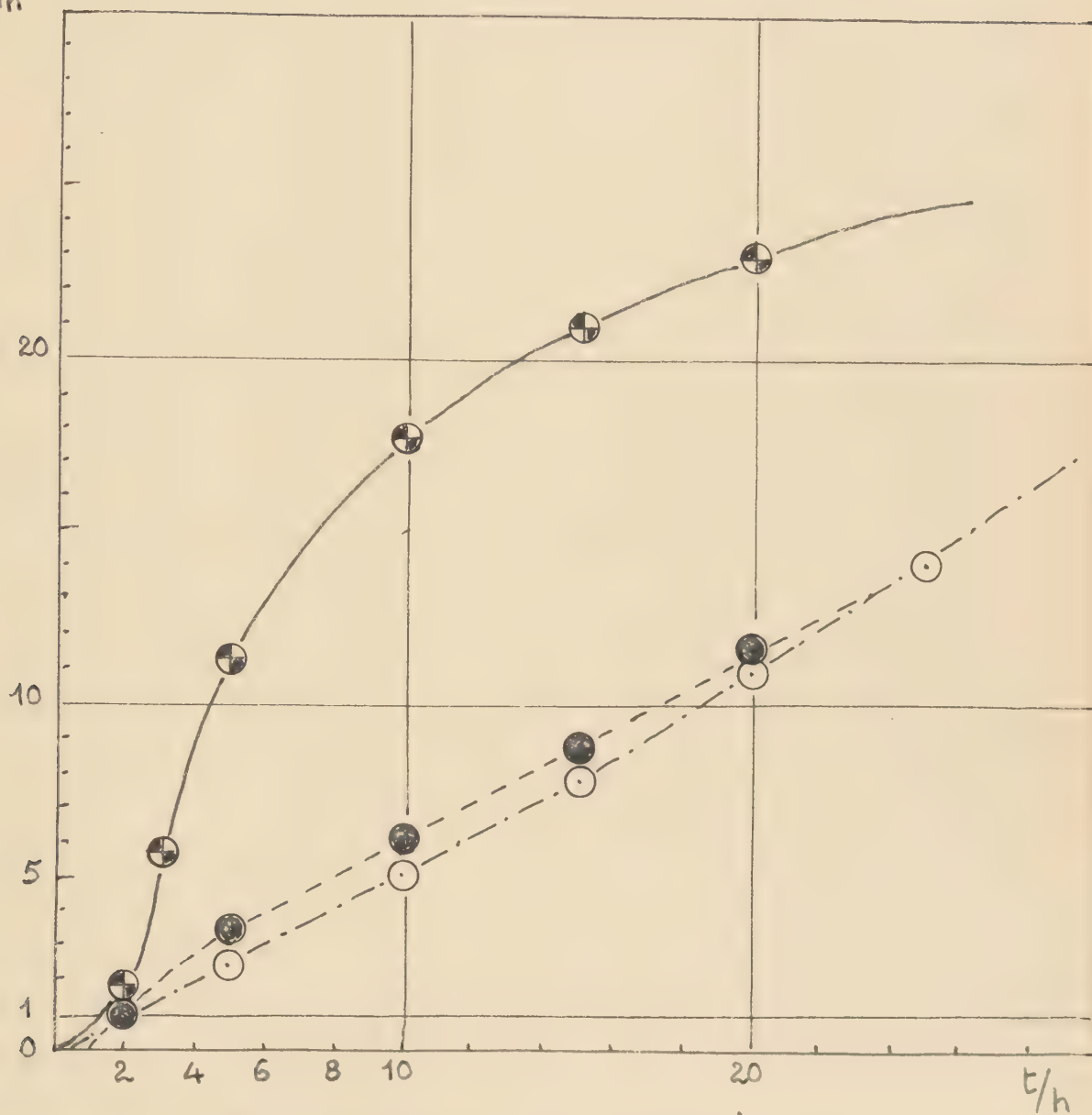


Fig. 30

AVEC LE TEMPS A 150°C

% Oxydation
totale

● Polyéthylène non stabilisé O3C.

○ PSE ($M_n = 20000$) non stabilisé.● Polythiétanne ($M_n = 220.000$) non stabilisé

Fig. 31

TABLEAU 31

VARIATION DE LA VITESSE INITIALE V_o D'ABSORPTION D'OXYGENE EN FONCTION
 DE LA TEMPERATURE ; REACTION D'AUTOXYDATION THERMIQUE

POLYTHIOETHENE P 46 ($\bar{M}_n = 20\ 000$)		POLYTHIETANNE P 57 A 1 ($\bar{M}_n = 220\ 000$)	
Température °C	$V_o\ 1(O_2)/\text{maillon/sec.}$	Température °C	$V_o\ 1(O_2)/\text{maillon/sec.}$
230,5	$2,3 \cdot 10^{-3}$	221	$1,5 \cdot 10^{-3}$
221	$1,0 \cdot 10^{-3}$	210	$6,9 \cdot 10^{-4}$
215	$9,2 \cdot 10^{-4}$	203	$3,5 \cdot 10^{-4}$
210	$5,3 \cdot 10^{-4}$	195	$3,0 \cdot 10^{-4}$
200	$2,4 \cdot 10^{-4}$	185	$1,9 \cdot 10^{-4}$
196	$2,0 \cdot 10^{-4}$	180	$2,1 \cdot 10^{-4}$
180	$1,9 \cdot 10^{-4}$		
170	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
161	$1,4 \cdot 10^{-4}$	150	$1,7 \cdot 10^{-4}$
151	$1,4 \cdot 10^{-4}$	130	$1,6 \cdot 10^{-4}$
138	$0,8 \cdot 10^{-4}$	120	$1,3 \cdot 10^{-4}$
120	$1,2 \cdot 10^{-4}$	110	
100	$1,0 \cdot 10^{-3}$	100	$0,7 \cdot 10^{-4}$

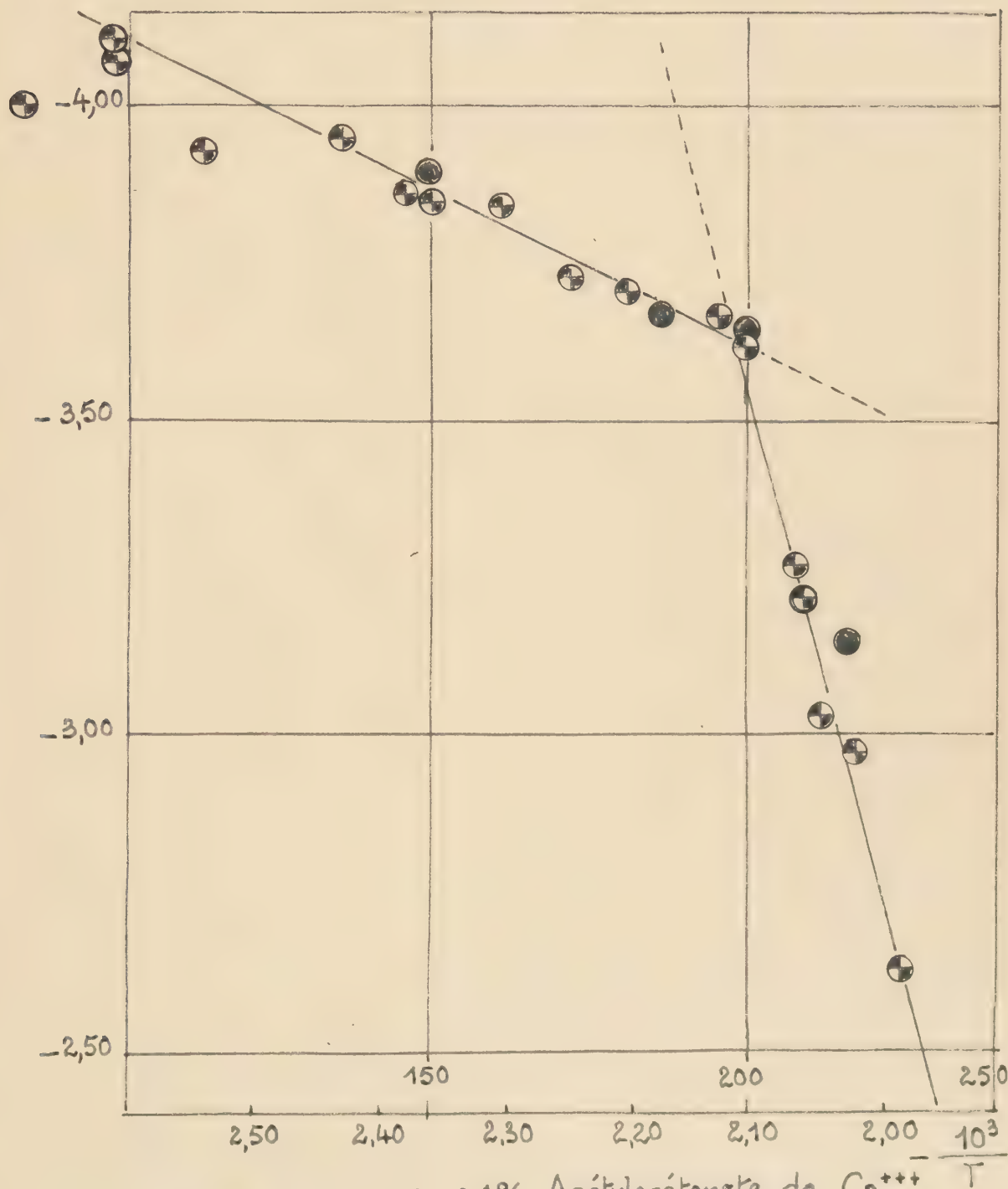
Lorsqu'on rapporte ces différentes valeurs de V_o sur un diagramme d'Arrhénius (fig. 32 et 33) on constate que leur variation n'est encore pas linéaire entre 100 et 230°C pour ces deux polythioéthers ; en effet, il existe une cassure assez nette vers 200°C.

.../...

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA
VITESSE D ABSORPTION D'OXYGÈNE DU
POLYTHIOÉTHÈNE. ($M_n = 20.000$)

125

$\log V_0$



● PSE P40 $\left\{ \begin{array}{l} + 0,1\% \text{ Acétylacétonate de Co}^{+++} \\ + 2\% \text{ DMP 30} \end{array} \right.$

Fig. 32

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE D ABSORPTION D'OXYGÈNE DU POLYTHIÉTANNE

126

$M\bar{n} = 220.000$

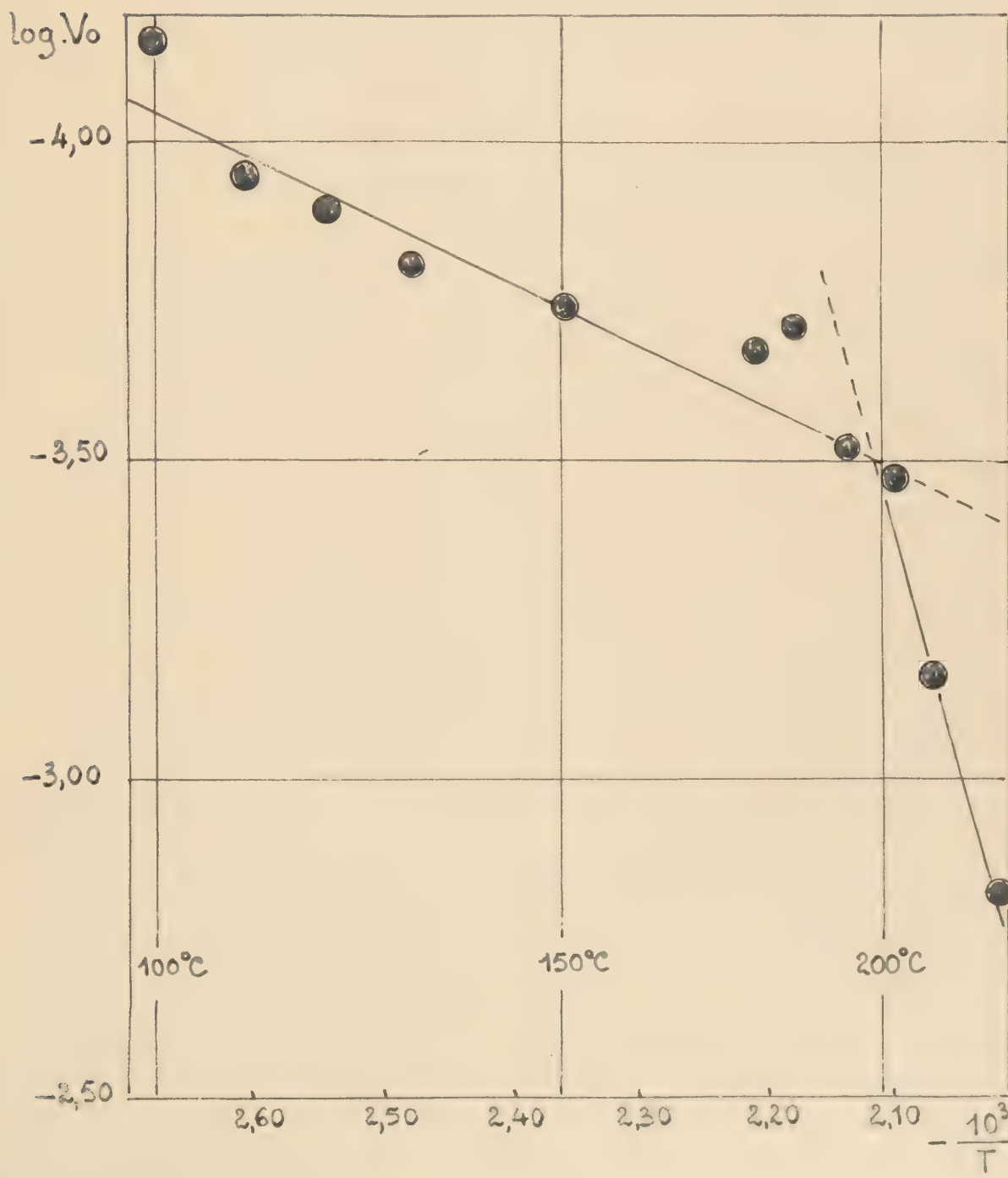


Fig.33

Remarques :

- polysulfure de cyclohexène (échantillon SCZMe 1) : préparé par le système catalytique $\text{ZnEt}_2/\text{MeOH} = 0,5$ (M. N. SPASSKY).
- polysulfure de t.butyle (échantillon STBZ2) : polymérisé par le système catalytique $\text{ZnEt}_2/\text{MeOH} = 0,5$ (M. N. SPASSKY).

On constate que les variations de la vitesse initiale d'absorption d'oxygène avec les différents types de motif récurrentiel thioéther sont faibles. Cependant, la vitesse d'absorption augmente légèrement du polythiométhylène au polythioéthène et polythiotriméthylène indiquant que l'oxydabilité du motif récurrentiel devient plus grande lorsque le nombre d'atomes de carbone intermédiaires augmente. Les figures 28 et 29 traduisent les variations du taux d'oxydation en fonction du temps à 150°C pour différents types de polymères d'épisulfures.

En ce qui concerne plus particulièrement les polythiirannes (2 atomes de carbone intermédiaires), l'oxydabilité augmente notablement lorsqu'on passe du polythiiranne au polyméthylthiiranne et polydiméthyl 1,1 thiiranne.

Le copolymère statistique (90-10) des deux monomères précédents thiiranne et méthylthiiranne présente une oxydabilité élevée. L'absorption d'oxygène en fonction du temps est reportée sur la figure 30 pour le polyéthylène et le polythioéthène : elle est exprimée ici en pourcentage de l'oxydation totale ($\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$).

A titre de comparaison rappelons qu'à cette même température, les valeurs de V_o seraient respectivement pour le polyéthylène et le poly(oxyde d'éthylène) : $V_o^{150} \approx 6.10^{-4} \text{ l (O}_2\text{) / maillon.sec}$; $V_o^{150} \approx 2,8.10^{-4} \text{ l (O}_2\text{) / maillon.sec}$.

Cette dernière valeur a été calculée à partir des données fournies dans l'étude de L. DULOG et G. STORCK (réf.42).

Lorsqu'on mesure les vitesses d'absorption d'oxygène du polythioéthène ou du Tétrathia 3,6,9,12 Tétradécane pour un taux d'oxydation de 50% par rapport à l'état sulfoné, des valeurs sensiblement voisines de celles déterminées pour la disulfonone 3-6 Octane sont retrouvées.

Le tableau 32^{bis} permet de comparer les valeurs expérimentales des vitesses d'absorption d'oxygène obtenues sur un échantillon de polythiétanne préoxydé à 5% (taux

.../...

d'oxydation calculé par rapport à l'état sulfoné) par l'eau oxygénée dans le Dioxanne et un polythiétanne qui a absorbé une quantité d'oxygène correspondant à un taux d'oxydation de 5%.

TABLEAU 32 bis

COMPARAISON DES VITESSES D'ABSORPTION D'OXYGENE D'UN POLYTHIETANNE PRE-OXYDE
A 5% PAR L'EAU OXYGENEE ET D'UN POLYTHIETANNE OXYDE A 5% PAR L'OXYGENE GAZEUX

Echantillon	V à 199°C 1 (O ₂)/maillon/sec.	V à 221°C 1(O ₂)/maillon/sec
polythiétanne oxydé à 5% par H ₂ O ₂ (P60)	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
polythiétanne P57A1 V déterminée à 5% oxydation	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

.../...

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION

L'ensemble des résultats recueillis au cours de l'étude expérimentale précédente permet de constater que les réactions thermooxydantes des thioéthers conduisent à la formation de composés d'oxydation intermédiaire très peu stables : l'atome de soufre des composés thioéthers est oxydé à l'état sulfinone.

La formation de ces fonctions sulfinones est une des caractéristiques essentielles car de telles fonctions sont instables thermiquement ; leur décomposition contrôle probablement le phénomène de l'autoxydation des thioéthers aux températures supérieures à 150°C. Les essais réalisés avec les oligomères oxydés du dithia-3,6-octane ont permis d'évaluer à 150°C les constantes respectives de cassure du (β .éthylmercaptoéthyl)éthylsulfinone, du dithia-3,6-octane et des autres molécules modèles. A cette température, la constante de cassure du (β .éthylmercaptoéthyl)éthylsulfinone est près de 10^4 fois plus grande que celle du dithioéther correspondant. Ces essais ont aussi permis de vérifier que l'oxydation plus poussée des fonctions sulfinones en fonctions sulfones conduit à la formation de nouvelles liaisons aussi thermostables que les liaisons carbone-soufre des thioéthers de départ.

Il est probable qu'aux températures supérieures à 150°C la réaction d'autoxydation thermique prend un caractère autocatalytique à la suite de la décomposition des produits d'oxydation formés qui conduisent à une réaction en chaînes branchées dégénérées. Comme dans ces conditions, il semblait difficile de déterminer les composés primaires de la réaction d'autoxydation, nous avons utilisé la décomposition thermique de l'Azobis-isobutyronitrile (AZBN) comme source de radicaux libres susceptibles d'amorcer la réaction d'autoxydation des polythioéthers à 75°C.

Le calcul du nombre de molécules d'oxygène absorbées par rapport au nombre de molécules d'AZBN décomposées rend compte d'une réaction en chaînes, mais à cette température des inhibiteurs efficaces sont présents dans le milieu et la vitesse d'absorption d'oxygène diminue considérablement durant les premières heures. A l'heure actuelle, nous ne pouvons pas établir un mécanisme réactionnel qui repose sur des preuves expérimentales solides mais nous avons envisagé les réactions suivantes qui expliqueraient partiellement la présence des composés prin-

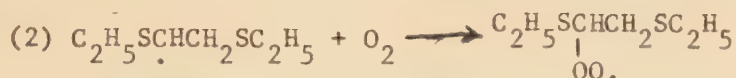
.../...

cipaux identifiées dans la réaction du dithia-3,6-octane initiée par l'AZBN à 75°C.

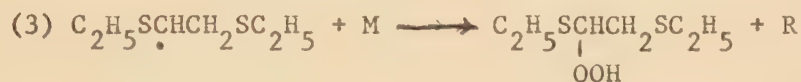
La réaction d'amorçage est une réaction de transfert d'hydrogène entre le thioéther (M) et le radical formé par décomposition de l'AZBN ; le radical (R) formé le plus probable est :



L'étape suivante est l'addition d'une molécule d'oxygène sur le radical précédent :



Le radical peroxyde créé dans la réaction (2) provoquerait la migration d'un atome d'hydrogène du thioéther de départ (réaction (3)) avec formation d'un hydroperoxyde (propagation de la chaîne cinétique) ;



L'hydroperoxyde envisagé dans la réaction (3) peut être détruit monomoléculairement selon :



Les réactions (4) sont certainement importantes à 75°C si le passage par l'état hydroperoxyde existe réellement.

Enfin, l'hémithioacétal formé dans la réaction (4), peu stable, se décompose monomoléculairement :

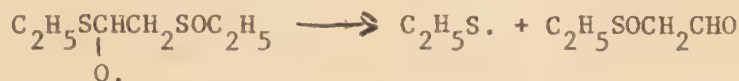


L'éthylmercaptan se transformerait ultérieurement en disulfure de diéthyle. Signalons, en outre, les autres réactions possibles :

.../...



et le radical alcoyle ainsi formé se détruit en donnant l'éthylsulfinyléthanal avec un radical thiyle :

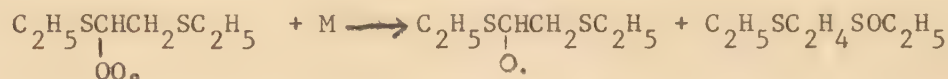


On peut aussi avoir :



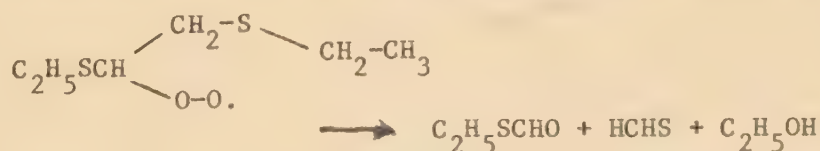
La formation d'un thioester par une réaction du type 4 peut être difficilement retenue car nous n'avons pas identifié chimiquement ce composé : cependant, la spectroscopie I.R. semblerait indiquer la présence de fonction thioéthers (bande C=O à 1740 cm^{-1}).

Il est difficile aussi d'envisager une réaction du type suivant :



puisque nous n'avons pas identifié la (β . éthylmercaptoéthyl)éthylsulfinone dans le mélange de réaction.

L'existence d'un état de transition à six électrons concertés dans la décomposition des radicaux peroxy, mécanisme proposé par J. MARCHAL et ses collaborateurs (réf. 43) pour l'autoxydation des éthers et polyéthers, ne semble pas devoir être envisagée ici. Des composés tels que l'Éthylmercaptométhanal ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SCHO}$), l'Ethanol, ou des produits d'addition de ceux-ci ne sont pas présents dans le mélange. L'état de transition hexagonal serait du type :



L'atome de soufre permet l'existence d'un nombre de réactions plus grand qu'avec l'oxygène car plusieurs états d'oxydation lui sont permis.

.../...

Cette étude des réactions thermooxydantes des thioéthers et polythioéthers ne permet donc pas d'établir le mécanisme qui contrôle le phénomène de l'autoxydation.

Cependant, nous avons vérifié que la formation de fonctions sulfinones est une des caractéristiques essentielles de la réaction d'autoxydation lorsque celle-ci se produit à une température supérieure à 150°C. A cette température, les composés formés se décomposent avec une vitesse notable en donnant d'autres radicaux libres susceptibles de propager les chaînes d'oxydation : réaction d'oxydation à caractère autocatalytique.

Lorsque la réaction d'autoxydation a lieu à température très inférieure à 150°C nous avons constaté que la vitesse d'absorption d'oxygène (réaction d'oxydation amorcée radicalairement) diminue considérablement durant les premières heures. Ce phénomène est lié à la disparition de l'amorceur mais peut être dû aussi à l'inhibition par des fonctions thioéthers connues pour leur action destructrice d'hydroperoxydes. Les composés sulfinones qui résultent de cette action sont suffisamment stables au-dessous de 150°C pour éviter que les chaînes cinétiques dégénèrent par formation de nouveaux radicaux libres. De plus, ils détruisent rapidement les hydroperoxydes à cette température.

En conclusion, les réactions thermo-oxydantes des thioéthers sont accompagnées de phénomènes de dégradation importants : la décomposition de l'hémithioacétal formé au cours de la destruction d'une fonction hydroperoxyde est responsable de la dégradation des polythioéthers. Enfin, la fragilité thermique des groupes sulfinones provoque des cassures supplémentaires dans la chaîne macromoléculaire lorsque la température est supérieure à 150°C.

IV - ANNEXES

ANNEXE I : MESURE DE L'ABSORPTION D'OXYGENE

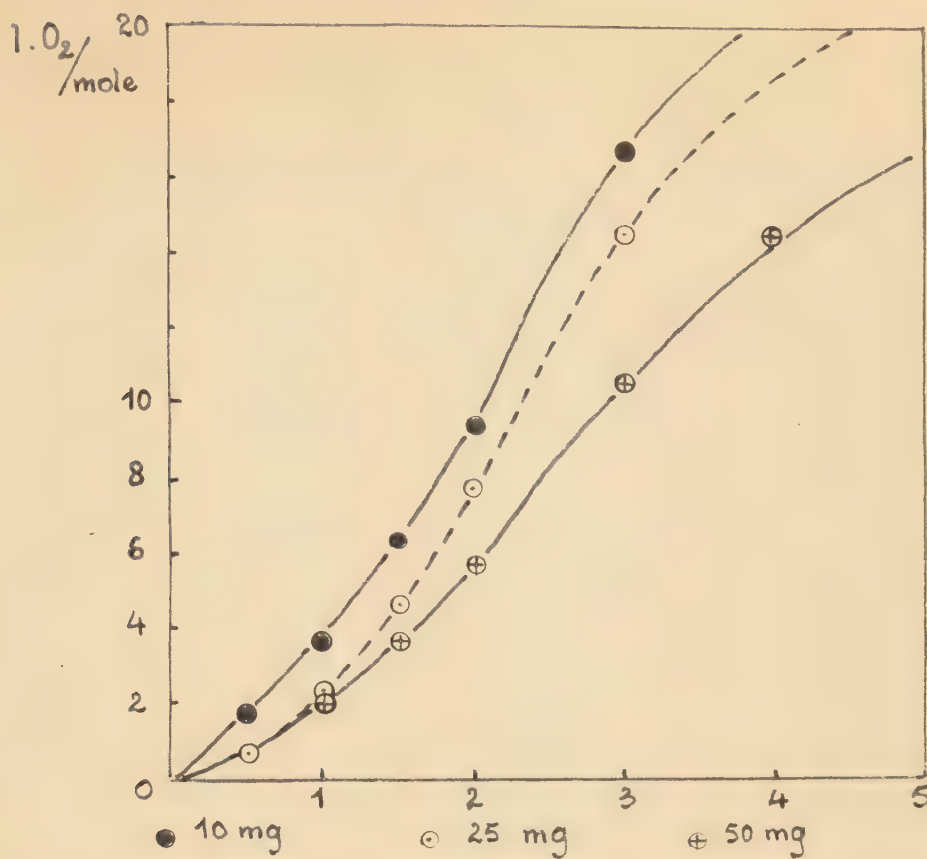
Pour soustraire du système les éventuels produits volatils résultant des ruptures de liaisons du polymère, il est nécessaire d'utiliser un absorbant. Nous avons apprécié le pouvoir d'absorption en produits volatils en comparant les courbes d'absorption d'oxygène obtenues avec différents types d'adsorbants. Des essais ont été réalisés sans succès avec des adsorbants tels que : Hopcalite, tamis moléculaire, alumine, charbon végétal... La figure 33 rapporte les résultats obtenus en système statique avec l'Ascarite, le Silicagel et l'oxyde de calcium plus particulièrement ; on constate que le Silicagel est le plus efficace dans les premiers stades de la réaction.

La figure 34 représente la consommation d'oxygène gazeux mesurée pour différentes masses d'échantillons de polythioéthène. On voit que la quantité de produit utilisé influe sur la vitesse de consommation ce qui semble signifier que les produits volatils formés ne sont pas totalement piégés par l'adsorbant ; dans ce cas, ces derniers forment un "bouchon de vapeur" qui ralentit l'action de l'oxygène en diminuant artificiellement sa concentration à la surface du film de polymère.

Pour ces raisons, nous avons introduit dans le système une pompe à circulation de manière à éviter la formation de "bouchons de vapeur". Dans ce cas, les consommations d'oxygène sont sensiblement identiques pour des échantillons de 25 mg et 50 mg (fig. 35). Le débit d'oxygène choisi est de 1,5 L/heure ; nous avons contrôlé que des débits supérieurs n'avaient plus d'influence sur la vitesse de consommation. Nous avons aussi vérifié que la dispersion du produit à oxyder n'a pas un rôle déterminant si on a pris le soin de le répartir en 5 à 8 couches successives dans la laine de verre (fig. 36).

Enfin, l'absence d'effets catalytiques dus à la laine de verre a été contrôlée en comparant les résultats obtenus avec ceux d'essais réalisés avec la laine de Téflon comme support : à 210°C : $V_O = 6,95 \cdot 10^{-4} \text{ l(O}_2\text{)}/\text{mole.sec. (laine de verre) ;}$

.../...

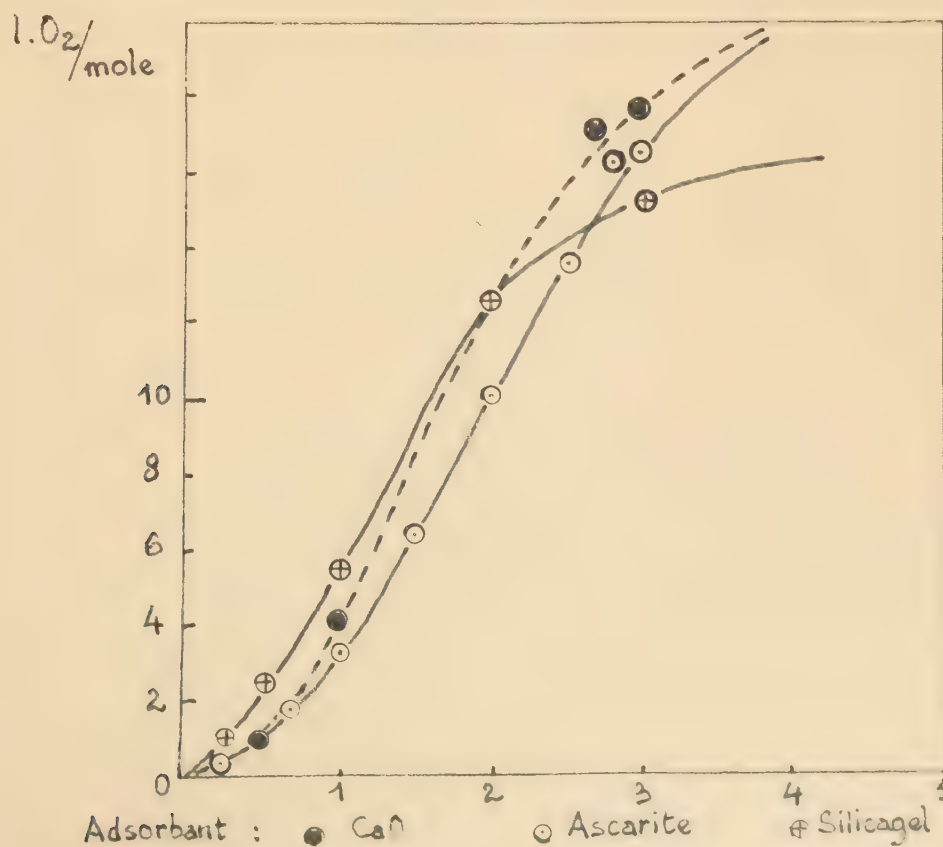


Rôle
de la masse
d'échantillon.

Polythioéthène à 221°C

Adsorbant: silicagel

t/h Fig. 34



Rôle
de
l'adsorbant

Polythioéthène à 224°C

0,050 g.

t/h Fig. 35

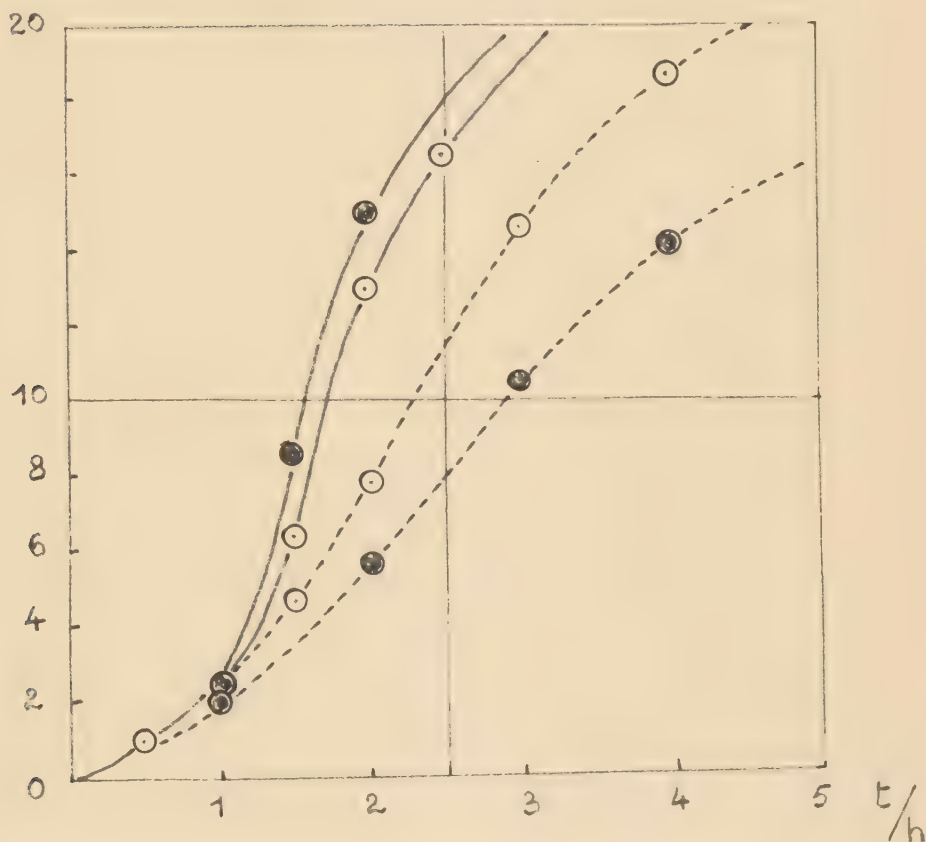
ABSORPTION D'OXYGÈNE

Polythioéthène

Adsorbant : silicagel

221°C

$l.O_2/\text{mole}$



○ 25 mg ----- sans circulation

● 50 mg ——— circulation d'oxygène : $1,5 \text{ l/h}$

Fig. 36

$V_o = 6.85.10^{-4} \text{ l(O}_2\text{)}/\text{mole.sec.}$ (laine de téflon). La différence entre ces deux valeurs correspond à l'erreur due à la méthode qui doit être de l'ordre de 3%.

La plupart des mesures effectuées sur les polythioéthers se font en phase liquide; cependant, les essais réalisés sur le polythioéthène à température inférieure à 200°C se font sur le polymère solide. Dans ce cas, le produit est préalablement fondu avant toute mesure.

La technique opératoire finalement adoptée est : l'échantillon (25 mg) est réparti en 5 à 8 couches successives dans la laine de verre. Le tube contenant l'échantillon est muni d'un rodage conique RIN 19/26 sur lequel on adapte une cartouche remplie de 6 à 8 g d'adsorbant (Silicagel 100 mesh séché sous courant d'azote). Celle-ci est reliée par une jonction en verre Pyrex à la pompe à circulation et à la burette contenant l'oxygène. Les jonctions souples sont en caoutchouc polytrifluorochloroéthylène.

La cartouche contenant l'adsorbant se trouve à l'extérieur du four (voir fig.37). La pression d'oxygène dans le système est maintenue à la pression atmosphérique par le déplacement d'un réservoir de mercure qui est enregistré sur une feuille.

Le four utilisé pour maintenir l'échantillon à température est réalisé dans un bloc d'aluminium chauffé par des bougies ; il est régulé à la température choisie, à $\pm 0,5^\circ\text{C}$, grâce à un dispositif Pyrectron type LY 2 C 4.

Pour améliorer le temps de mise en équilibre de la température, le tube contenant l'échantillon est introduit dans le four après qu'on ait fait le vide dans toute l'installation (durée = 12 mn). Dans ces conditions, lorsque l'oxygène est introduit dans le circuit, l'équilibre de température s'établit en une ou deux minutes entre 150°C et 200°C. Un tube de réchauffage de l'oxygène permet l'introduction de l'oxygène dans la cellule de mesure à la température affichée.

.../...

D'ABSORPTION D'OXYGÈNE

A : adsorbant

C : composé dans laine de verre

F : four

Pompe de circulation

tuyau : trifluorochloroéthylène

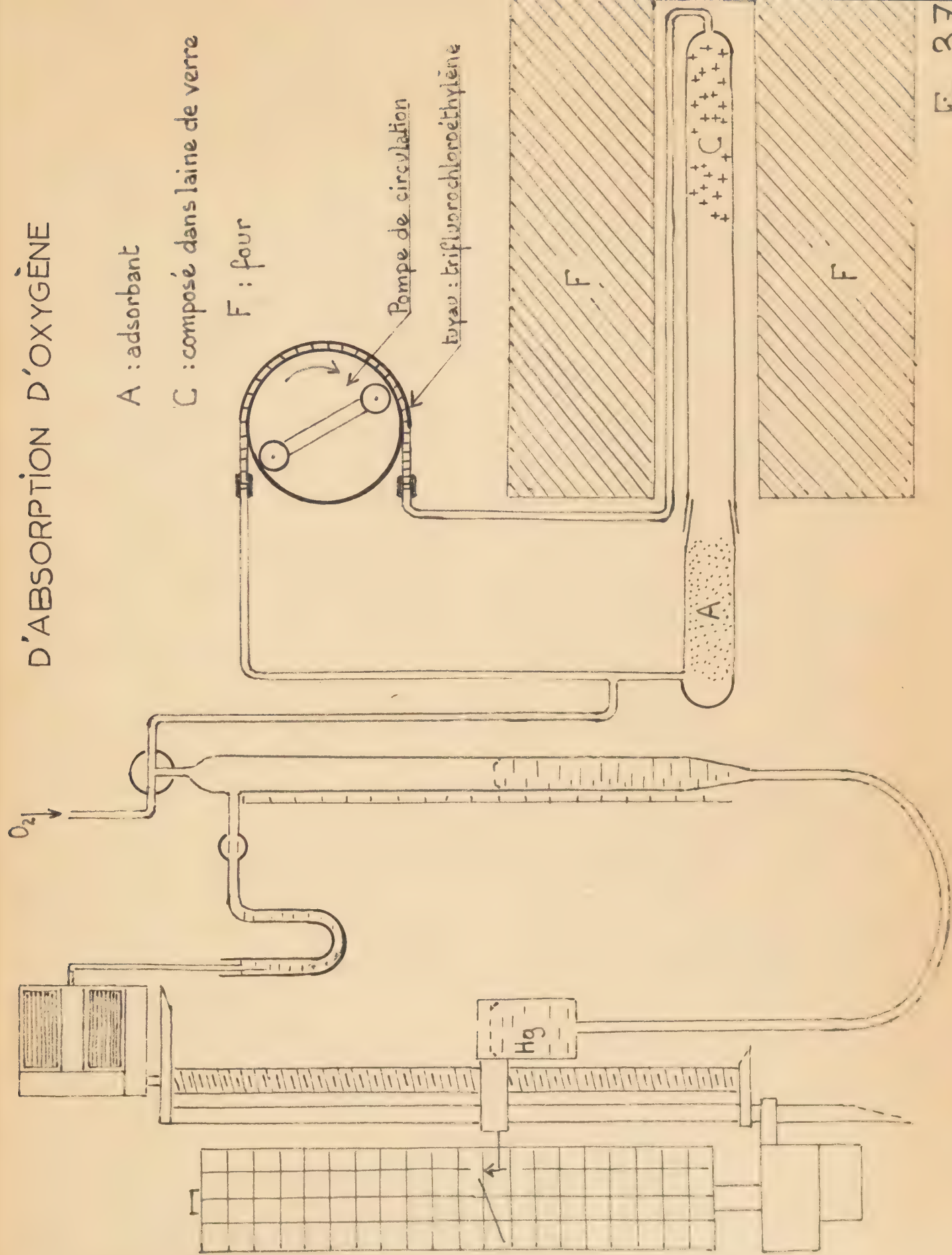


Fig. 37

ANNEXE II : MESURES DE VOLATILISATION SOUS PRESSION REDUITE ET
CIRCULATION D'OXYGENE.

Le polymère (100 mg) est introduit dans une nacelle en verre pyrex (40 mm/18 mm). Il subit un chauffage préliminaire pendant 30 mn (80°C : polythiétanne ; 100°C : polythioéthène) sous pression réduite.

Pour les essais effectués sous pression réduite le temps nécessaire à la stabilisation thermique de l'échantillon est de l'ordre de 6 à 8 minutes entre 200 et 300°C.

L'équilibre thermique est beaucoup plus rapidement atteint sous circulation d'oxygène sec (débit : 1,5 l/hr) : moins de 3 minutes pour cette même zone de température. L'oxygène est préchauffé à la température de pyrolyse dans un premier four et son arrivée se fait sur le film de polymère fondu.

La température du four de pyrolyse est réglée à plus ou moins 0,5°C.

Les autres conditions opératoires sont identiques à celles décrites dans l'annexe de la 2ème partie.

Dégradation thermique en tubes scellés des modèles oxydés

L'échantillon dont on désire étudier la décomposition thermique est introduit, sous courant d'azote sec, dans une ampoule en verre pyrex. A l'aide d'une pompe à diffusion d'huile, une pression de l'ordre de 10^{-5} mm de mercure est établie dans l'ampoule. Après un dégazage soigneux de l'échantillon (à fusion du composé solide) l'ampoule est scellée sous 10^{-5} mm de mercure.

La détermination du taux de décomposition est faite par chromatographie gazeuse en utilisant un étalon interne ($C_2H_5SOC_2H_4SOC_2H_5$) ou externe ($C_2H_5SO_2C_2H_4SC_2H_5$ et $C_2H_5SOC_2H_4SC_2H_5$).

.../...

ANNEXE III - MISE AU POINT DE LA METHODE DE DOSAGE DES HYDROPEROXYDES
ET DES FONCTIONS SULFINONES

Nous avons vérifié qu'un certain nombre de composés susceptibles de se former au cours de la réaction ne pouvaient gêner le dosage des fonctions sulfinones. Nous avons ainsi contrôlé que des composés à fonctions mercaptans (-SH), disulfures (-S-S-), carbonyles (-CHO), acides sulfoniques (-SO₃H) et thioéthers vinyliques (-SCH = CH₂) ne perturbent pas trop la méthode choisie. Des oxydations ménagées du tétrathia 3,6,9,12 tétradécane par l'eau oxygénée (taux d'oxydation 1,10 et 15% par rapport à l'état sulfoné) ont permis de vérifier aussi que la détermination des groupes (-SO-) sur les produits formés est pratiquement quantitative mais par défaut et que, par conséquent, la présence de groupements thioéthers vicinaux (position β) en forte concentration ne semble pas avoir d'influences trop perturbatrices.

Le tableau 33 rapporte les résultats obtenus.

TABLEAU 33

INFLUENCE DE QUELQUES GROUPEMENTS FONCTIONNELS SUR LA DETERMINATION DES
FONCTIONS SULFINONES PAR LA METHODE DE D. BARNARD et K.R. HARGRAVE (réf.41)

Composé à doser	Composé supplémentaire		% (-SO-)dose/théorie
		% poids	
$C_2H_5SOC_2H_5$	-	-	82
$C_2H_5SOC_2H_5$	$C_2H_5S(C_2H_4S)_3C_2H_5$	50	82
$C_2H_5SOC_2H_4SOC_2H_5$	-	-	95
$C_2H_5SC_2H_4SOC_2H_5$	-	-	80
$C_2H_5SC_2H_4SOC_2H_5$	$C_2H_4(SO_3H)_2$	4	98
$C_2H_5SOC_2H_5$	$C_2H_5SCH=CH_2$	50	82
	C_2H_5SH	50	86
	$C_2H_5SSC_2H_5$	50	90
	$CH_2=CH-CHO$	50	83

.../...

La détermination du taux d'hydroperoxydes, par contre, est toujours quantitative ; nous avons vérifié que la présence des thioéthers ou des sulfinones en faibles et fortes concentrations ne gêne pas le dosage (solution réductrice de SnCl_2 en présence d'une solution ferrique ; on dose l'excès ferrique par le dichromate de potassium).

.../...

ANNEXE IV - ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE

La chromatographie gazeuse a permis d'étudier certains des composés issus des réactions de décomposition des oligomères oxydés.

Nous avons dû utiliser la technique de programmation de température afin de mieux éluer les composés lourds. La vitesse moyenne de l'accroissement de température a été de $2,70^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ dans un écart de température de 80 à 220°C ; les colonnes chromatographiques ont eu des caractéristiques identiques à celles utilisées pour l'analyse des dérivés soufrés non oxydés.

BIBLIOGRAPHIE

=====

- 1 - H. MACKLE - TETRAHEDRON 19, 1159-1170 (1963)
"La thermochimie des molécules et des radicaux soufrés".
- 2 - M.S. KHARASCH, A.T. READ, F.R. MAYO - Chem. et Ind. 752, (1938).
- 3 - N.Y. FRISWELL, B.G. GOWENLOCK.
Vol. II (1967) Ed. G.H. WILLIAMS.
- 4 - R.P. STEER, B.L. KALRA, A.R. KNIGHT. J. of Physic. Chem. 71,3,783-4 (1967).
- 4bis- A. JONES, F.P. LOSSING - J. of Physic. Chem. 71,12, 4111-3 (1967).
- 5 - Y. SCHAAFSMA, A.F. BICKEL, E.C. KODYMAN - TETRAHEDRON 10,76 (1960).
- 6 - O.P. STRAUZ, T. HIKIDA, H.E. GONNING - Canad.J. Chem. 43,717 (1965).
- 7 - L. BATEMAN, J.I. CUNNEEN - J. Chem. Soc. 1596-1603 (1955)
"AUTO-OXYDABILITE DES MONOSULFURES".
- 8 - L. BATEMAN, J.I. CUNNEEN, J. FORD - J. Chem. Soc. 3056-3064 (1956)
"MECANISME DE L'AUTOXYDATION DE CERTAINS SULFURES".
- 9 - L. BATEMAN, J.I. CUNNEEN, J. FORD - J. Chem. Soc. 1539-44 (1957)
"AUTOXYDATION DES SULFURES ORGANIQUES".
- 10 - D. BARNARD, L. BATEMAN - Chemistry and Industry - 918-919 (1958)
"SULFOXYDES ET THIOSULFINATES COMME INHIBITEURS DE L'AUTOXYDATION".
- 11 - G.B. MAY, EW WHEATLEY - Brevet G.B. n° 694.441 (1953)
"AMELIORATIONS DANS LE DOMAINE DES POLYMERCAPTALS ET POLYSULFONES".
- 12 - C.A. KINGSBURY, D.J. CRAM - J. Am. Chem. Soc. 82,1810 (1960)
- 13 - C. WALLING, L. BOLLYKY - J. Org. Chem. 29,2699-2701 (1964)
"ADDITION DE L'ANION DU DMSO AUX OLEFINES ET PYROLYSE DES SULFOXYDES".
- 14 - W.K. BUSFIELD, K.J. IVIN - Trans. Faraday Soc., 57,1044 (1961)
- 15 - W.K. BUSFIELD, K.J. IVIN, H. MACKLE, P.A. O'HARE - Trans. Faraday Soc.
57, 1064 (1961).
- 16 - E. GIPSTEIN, E. WELLISCH, O.J. SWEETING - J. Org. Chem. 29,207-209 (1964)
"EFFET DES ATOMES D'HYDROGENE β SUR LA STABILITE THERMIQUE DES SULFONES".

.../...

- 17 - E.M. LACOMBE, B. STEWART - J. Am. Chem. Soc. 83, 3457-3461 (1961)
"REACTION NOUVELLE DES SULFONES ALLYLIQUES".
- 18 - M. HUNT, C.S. MARVEL - J. Am. Chem. Soc. 57, 1691-6 (1935)
"REACTION ENTRE L'ANHYDRIDE SULFUREUX ET LE PROPENE".
- 19 - F.S. DANTON, K.J. IVIN - Proc. Roy. Soc.(London) 207-220 (1952)
"LA CINETIQUE DE FORMATION DES POLYSULFONES".
- 20 - M.A. NAYLOR, A.W. ANDERSON - J. Am. Chem. Soc. 76,3962-5 (1954)
"STABILITE THERMIQUE DE POLYMERES VARIES OLEFINE - SO₂".
- 21 - a) E. WELLISCH, E. GIPSTEIN, O.J. SWEETING - J. Appl. Polym. Sci.
8,1623-1631 (1964) "DECOMPOSITION THERMIQUE DES POLYSULFONES".
b) E. WELLISCH, E. GIPSTEIN, O.J. SWEETING - J. Org. Chem. 27,1810-1812
(1962) "DECOMPOSITION THERMIQUE DES ACIDES SULFINIQUES".
- 22 - R. BOST, M. CONN - Ind. Eng. Chem. 25, 526 (1933)
- 23 - V.S. FORDI, W. SWEENEY - Makrom. Chem. 72,208 (1964)
- 24 - J.K. STILLE, Y.A. EMPEN - J. Polym. Sci. PART A 1,5, 273,285 (1967)
"POLYMERISATION DES SULFURES CYCLIQUES".
- 25 - R. PAULET, Y. ETIENNE - Ind. Chim. Belge 32,385-8 (1967)
"POLYMERES DERIVES DU THIETANNE".
- 26 - S. BOILEAU, J. COSTE, J.M. RAYNAL, P. SIGWALT - Comptes-rendus 254, 2774-
2776 (1962).
- 27 - A. NICCO, B. BOUCHERON - European Polym. Journal - à paraître.
- 28 - C.C. PRICE, E.A. BLAIR - J. Polym. Sci. PART A 1,5,171-174 (1967)
"POLYMERISATION DU THIETANNE".
- 29 - G.M. BENNETT, A.L. HOCK - J. Chem. Soc. 2496-99 (1927)
- 30 - A.H. SEHON, B.de B. DARWENT - J. Am. Chem. Soc. 76,4806-10 (1954)
"DECOMPOSITION THERMIQUE DES MERCAPTANS".
- 31 - E.H. BRAYE, A.H. SEHON, B. de B. DARWENT - J. Am. Chem. Soc. 77,5282-5
(1955). "DECOMPOSITION THERMIQUE DES SULFURES".

.../...

- 32 - J.A. KERR, A.F. TROTMAN-DICKENSON - J. Chem. Soc. 3322 (1957)
"LES REACTIONS DES RADICAUX METHYLES AVEC LES THIOLS".
- 33 - C. SIVERTZ, W. ANDREWS, W. ELSDON, K. GRAHAM - J. Polym. Sci. 19, 587-88
(1956) "MECANISME D'ATTAQUE DES RADICAUX METHYLES SUR LES DOUBLES LIAISONS".
- 34 - A. CHARLESBY - J. Polym. Sci. XV, 263-270 (1955)
"LA DEGRADATION DE LA CELLULOSE PAR LES RADIATIONS IONISANTES".
- 35 - J.R. SCHAEFGEN, P.J. FLORY - J. Am. Chem. Soc. 70, 2709 (1948)
- 36 - H.H. JELLINEK - J. Polym. Sci. IV, 13-36 (1949)
"DEGRADATION THERMIQUE DU POLYSTYRENE ET DU POLYETHYLENE".
- 37 - S.L. MADORSKY, S. STRAUS - J. Polym. Sci. XXXVI, 183-194 (1959)
"DEGRADATION THERMIQUE DU POLY(OXYDE D'ETHYLENE) ET DU POLY(OXYDE DE
PROPYLENE)".
- 38 - V.C.E. BURNOP, K.G. LATHAM - Polymer 8, 11, 589-607 (1967) "POLYTHIOACETONE".
- 39 - E.R. ADCARD, B.T. WHITHAM - Nature 192, 966 (1961).
- 40 - A.F. PREVOST - Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse p. 99.
- 41 - D. BARNARD, K.R. HARGRAVE - Analytica Chim. Acta, 5, 536-45 (1951)
"ANALYSE DES SULFOXYDES".
- D. BARNARD, K.R. HARGRAVE - Analytica Chim. Acta, 6, 23-27 (1952)
"ANALYSE DE MELANGES DE PEROXYDES ET DE SULFOXYDES".
- 42 - L. DULOG, G. STURCK - Makrom. Chem. 91, 50 (1966).
- 43 - J.C. GONDET, C. CROUZET, J. MARCHAL - Symposium IUPAC Budapest 1969,
preprint, 5, 249-254.
- 44 - A. NICCO, J.P. MACHON, H. FREMEAUX - Congrès du Cinquantenaire de la
Société de Chimie Industrielle. Paris (24-31 Mai 1968).
"QUELQUES DONNÉES PHYSIQUES SUR LE POLYTHIOETHENE".
- 45 - STEINKOPF, HAROLD, STÖHR - Berichte 53, 1010 (1920)
- 46 - F. FREHER, K. VOGELBRUCH - Chemische Berichte 91, 996-1005 (1958)
- 47 - BEILSTEIN III, 1, 356 ; IV, 1, 1392.

- 48 - GROVES, LEGAULT - J. Org. Chem. 22, 1115-16 (1957)
- 49 - BUCKLEY, CHARLISH, ROSE - J. Chem. Soc. 1514 (1947)
- 50 - SHOSTAKOVSKY, PRILEJAEVA, ISYMBEL, ZHUR OBSHCHEI KHIM 31, 2496-2503 (1961).
- 51 - R. MAYER, H. BERTHOLD - Chem. Berichte 96, 3096-3097 (1963)
- 52 - M. DEMUYNCK, J. VIALLE - Bull. Soc. Chim. Fr. 8, 2748-2754 (1967).
- 53 - S. BLEISH, R. MAYER - Chem. Berichte 99, 1771 (1965)
- 54 - W. J. BAILEY, HILDA CHU - Am. Chem. Soc. 149e Meeting Détroit Avril (1965)
- 55 - Am. Petrol Institute - Toxicol. Review. "Alkyl mercaptans" Sept. (1948)
- 56 - "PROPRIETES TOXICOLOGIQUES DES MERCAPTANS" Folia Medica 5, 329-341 (1968)
- 57 - R. KAMMERECK, L.J. FETTERS, M. MORTON - Am. Chem. Soc. Février 1970
"LA POLYMERISATION ANIONIQUE DES SULFURES CYCLIQUES".
- 58 - W. COOPER, D.R. MORGAN - European Polym. Journal 6, 363-371 (1970)
"LIAISONS POLYSULFURES DANS LE POLY(SULFURE DE PROPYLENE) préparé avec
des thiolates de zinc et cadmium".
- 59 - R.T. WRAGG. J. Chem. Soc (B) 404-408 (1970)
"DEGRADATION THERMIQUE DES POLY(SULFURES D'ALCOYLENE)".

CONCLUSION

L'étude cinétique en phase vapeur de la décomposition thermique en l'absence d'oxygène des oligomères du thioéthène et thiotriméthylène, notamment Dithia 3,6 Octane, Dithia 4,8 Undécane et Méthyl-4-dithia 3,5 Heptane, a permis de déterminer les caractéristiques initiales de la réaction thermique entre 350°C et 450°C. La réaction est interprétée comme une réaction radicalaire en chaînes et l'ordre initial n_0 de la réaction est voisin de 1,5 pour les deux premiers thioéthers tandis qu'il est proche de l'unité pour le Méthyl-4-dithia 3,5 Heptane. La connaissance des produits primaires de pyrolyse (analysés par chromatographie en phase gazeuse) et de leur composition a permis d'envisager un certain nombre de réactions radicalaires et de proposer un mécanisme qui rende compte de l'ordre initial observé.

L'étude de la décomposition thermique des thioéthers précédents, en phase liquide pur a montré que les constantes de vitesse de réaction (réaction d'ordre un) sont plus grandes que celles mesurées en phase vapeur, extrapolées aux mêmes températures et rapportées à ordre égal, mais sont de même grandeur si on admet pour la concentration un effet d'ordre 1,5 : ceci est favorable à l'interprétation par un même mécanisme de réactions radicalaires en chaînes sans effet spécifique de l'état liquide ; les énergies d'activation de la réaction globale sont plus faibles (voisines de 30 kcal/mole). Le caractère radicalaire des réactions mises en jeu semble encore prépondérant mais il est possible de penser que la participation d'autres réactions devient plus importante.

Le Méthyl-4-dithia 3,5 Heptane se distingue du Dithia 3,6 Octane par des constantes de décomposition environ 10 fois plus élevées dans la zone de température étudiée (200-300°C).

Parallèlement, l'étude des réactions de décomposition thermique du polythioéthène et du polythiotriméthylène (polymères préparés par voie anionique) montre que la vitesse de scission des macromolécules (déterminée par la variation de masse moléculaire) s'amortit très vite et que la concentration des extrémités dans le milieu semble atteindre une limite qui correspond à des macromolécules de masse moléculaire voisine de 1 000. De plus, les constantes de vitesse de scission (rapportées au motif récurrentiel) sont près de cinquante fois plus grandes que celles mesurées sur les thiaoligomères

.../...

Dithia 3,6 Octane et Dithia 4,8 Undécane. Ce phénomène pouvait indiquer la présence de liaisons fragiles dans le polymère de départ.

La recherche par spectroscopie I.R. montre que certains groupements comme les groupes méthyles latéraux sont formés au cours de la réaction thermique, il n'a pas été possible de démontrer leur existence préalable.

Cependant, l'étude cinétique de la réaction de décomposition thermique du Trithia 3,6, 9, Undécane a permis de montrer que les fréquences de rupture des liaisons Carbone-Soufre sont du même ordre de grandeur, que la vitesse de scission des polymères est bien représentative de la solidité du motif récurrentiel.

Nous avons montré que les réactions thermiques des polymères du Thiétanne et du Thiirane comportent :

- une réaction principale de scission désordonnée des chaînes macromoléculaires, qui entraîne une décroissance rapide de la masse moléculaire,
- des réactions de transfert qui tendent à produire une accumulation de fonctions thiols et thioéthers vinyliques (ou allyliques) dans le milieu,
- des réactions inverses de recombinaisons qui limitent la diminution de la masse moléculaire lorsque la concentration en extrémités réactives devient importante.

Nous avons montré aussi que la stabilité thermique du maillon Thioéthène " $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}-)$ " est très voisines de celle du Polythioéthène ; dans ces conditions, il semble difficile d'améliorer notablement la stabilité intrinsèque de polythioéthène autrement que par l'utilisation de stabilisants agissant sur les réactions inverses ou sur les extrémités réactives thiols. De grands progrès ont été enregistrés par ailleurs dans ce domaine.

Nous avons vérifié que la formation de fonctions sulfinones est une des caractéristiques essentielles des réactions thermo-oxydantes des polymères d'épisulfures et que ces fonctions se décomposent au-dessus de 150°C avec une vitesse notable en donnant d'autres radicaux libres susceptibles de propager les chaînes d'oxydation.

Lorsque la réaction d'autoxydation a lieu à température très inférieure à 150°C , nous avons constaté que la vitesse d'absorption d'oxygène diminue considérablement au cours des premières heures. Ce phénomène est lié à la disparition de l'amorceur radicalaire

.../...

mais peut être dû aussi à l'inhibition par des fonctions thioéthers et sulfinones connues pour leur action destructrice d'hydroperoxydes.

Les réactions thermo-oxydantes des thioéthers sont accompagnées d'importants phénomènes de dégradation des chaînes : la décomposition de l'hémithioacétal formé au cours de la destruction d'une fonction hydroperoxyde en est responsable. Enfin, la fragilité thermique des groupes sulfinones provoque des cassures supplémentaires de la chaîne macromoléculaire lorsque la température est supérieure à 150°C.

Nous avons en outre vérifié que l'oxydation plus poussée des fonctions sulfinones en fonctions sulfones conduit à la formation de nouvelles liaisons aussi thermostables que les liaisons Carbone-Soufre des thioéthers de départ.

Si de nouveaux travaux devaient être entrepris il serait probablement intéressant de rechercher des stabilisants thermiques spécifiques des groupes sulfinones.



